WIDENER LIBRARY
HX 6Q6T +

Digitized by Google

Sci 1285.218

Harvard College Library
Transferred
FROM
Chemical Laboratory

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1868.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG, 1868.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND VIERTER BAND.

LEIPZIG, 1868.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Sci 1285·218

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED TO
CHEMICAL LABORATORY

DEC 2 1930

Digitized by Google

Inhalt

des hundert und vierten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Die Chromometrie der Oberflächenfarben. Von Prof. A. Müller in Stockholm 1

II. Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze (Fortsetzung) und über Fluorescenzanalyse. Von Dr. Friedrich Goppelsröder 10

III. Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. Von Richard L. Maly in Olmütz 28

IV. Ueber das Akazga 41

V. Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{n+2} 43

VI. Ueber das Thionessal 46

VII. Ueber Aethyl- und Diäthylbenzol 49

VIII. Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern . . 51

IX. Notizen.

1. Ueber den Nachweis des Ozons in atmosphärischer Luft . 55
2. Krystallisirte Phenylsäure 56
3. Schwefligsaure Alkalien-Uranoxyd 56
4. Reagens für Kobaltsalze 57
5. Verfälschung des weissen Präcipitats 58
6. Zusammensetzung des Osteoliths 58
7. Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen . 58

Digitized by Google

Seite

8. Umwandlung organischer Chlorverbindungen in Jodverbindungen 59
9. Verbindungen des Siliciums 60
10. Ueber das Verhalten des Kobaltoxyduls zu Metalloxyden 61
11. Mineralanalysen 61
12. Einige Palladium-Verbindungen 64

Zweites Heft.

X. Ueber die Menaphtoxylsäure und deren Verbindungen. Von A. W. Hofmann 65
XI. Ueber Isomerien in der Reihe der Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether. Von A. W. Hofmann 75
XII. Ueber das Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür. Von R. Schneider 83
XIII. Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak. Von Dr. Wilh. Friedr. Gintl 85
XIV. Zur Geschichte des Benylens. Von A. Bauer und E. Verson 94
XV. Die Amine des Benzylalkohols 97
XVI. Ueber toluolschweflige Säure 100
XVII. Ueber eine allgemeine Methode, um organischen Verbindungen Wasserstoff zu entziehen und zuzuführen. Von Berthelot 103
XVIII. Zur Kenntniss der Korksubstanz 118
XIX. Notizen.
1. Thalliumchlorür-Eisenchlorid 127
2. Ueber Bichlorsulfobenzid 127

Drittes Heft.

XX. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Königsberg.
17. Ueber einige arsensaure Salze und eine neue Bestimmungsmethode des Wismuths. Von H. Salkowski 129
18. Das Atomgewicht des Lanthans. Von H. Zschiesche 174

Digitized by Google

Seite

19. Fernere Beiträge zur Isomorphie des Kaliums, Thalliums, Cäsiums und Rubidiums 178

XXI. Ueber Achtaragdit und Granatin, ein eigenthümliches Gestein. Von R. Hermann 179

XXII. Zur Kenntniss des Cers 185

XXIII. Ueber den Salz- und Jodgehalt des Gichtstaubs der Eisenhohöfen. Von Georg Leuchs in Nürnberg 186

XXIV. Notizen.

1. Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Graphitsorten 189

2. Barytocölestin 190

3. Feuerbeständigkeit der Thone 191

4. Ueber die technische Verwendung des Kryolith . . 192

Viertes Heft.

XXV. Chemische Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe. Von J. L. W. Thudichum, M. D.

1. Ueber das Bilirubin oder Cholephäin 193

2. Ueber das Cholochlorin oder Biliverdin 214

XXVI. Zur Kenntniss der Phenole. Von L. Dusart 223

XXVII. Ueber eine Synthese des Diäthyltoluen. Von Lippmann und Louguinine 224

XXVIII. Ueber die Bromderivate der Gallussäure. Von E. Grimaux 227

XXIX. Ueber die Hydrate der Zinnsäure. Von Musculus . 229

XXX. Ein Beitrag zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper. Von Ernst Calberla 232

XXXI. Ueber die Bildung von Bernsteinsäure aus Chloräthyliden. Von Maxwell Simpson 236

XXXII. Untersuchungen über Isomerie. Von A. Oppenheim 238

XXXIII. Ueber die Polymeren des Valerylen. Von E. Reboul 242

XXXIV. Ueber die Synthese des Methyl-Allyls 244

XXXV. Untersuchung des Chlorkalks. Von J. Kolb 246

XXXVI. Ueber die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids. Von A. W. Hofmann 250

Digitized by Google

Seite

XXXVII. Notizen.
1. Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern . 253
2. Verhalten der freien Essigsäure gegen einige Hydrüre 254
3. Zur Darstellung des Harnstoffs 255
4. Einwirkung der Salpetersäure auf Pikraminsäure . 256

Fünftes Heft.

XXXVIII. Chemische Untersuchungen über den Harnfarbstoff. Von J. L. W. Thudichum, M. D. 257

XXXIX. Ueber isomere Di- und Trichlortoluole. Von F. Beilstein und A. Kuhlberg 283

XL. Mercurialin. Von E. Reichardt 301

XLI. Ueber das Auffinden des Nickels und Kobalts in Erzen und über einen Chathamit vom Andreasberg am Harz. Von F. v. Kobell. 310

XLII. Ueber die absorbirende Kraft des Eisenoxyds und der Thonerde in Bodenarten 316

XLIII. Notizen.
1. Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Harnstoff, Ammoniak und Acetamid 318
2. Explosive Gemenge 319
3. Synthese der Capronsäure 320

Sechstes Heft.

XLIV. Ueber die Analyse der Trinkwässer 321

XLV. Zur Prüfung der Fr. Field'schen Methode der Chlor-, Brom- und Jodbestimmung. Von M. Siewert . . 328

XLVI. Ueber die Beschaffenheit des Blutes nach einer Vergiftung mit Blausäure. Von Prof. Buchner in München 338

XLVII. Die Amide der Pyrophosphorsäure 347

Digitized by Google

Seite

XLVIII. Reactionen der salpetrigsauren und salpetersauren Aetherarten 349

XLIX. Ueber das Triamidophenol. Von Carl Heintzel . . 354

L. Chemische Untersuchung des Wassers der Schwefelquelle zu Oberdorf im Algäu. Von Prof Dr. Buchner . . 360

LI. Ueber eine neue Beobachtung der Bildung von Schwefelarsenik in der Leiche einer mit arseniger Säure Vergifteten. Von Prof. Dr. Buchner 366

LII. Einwirkung des alkalischen übermangansauren Kalis auf stickstoffhaltige organische Substanzen 369

LIII. Cumarin und dessen Homologe: Acetosalicylhydrür . 371

LIV. Zwei Benzyl-Salicyl-Abkömmlinge: Benzylsalicylhydrür und Benzylsalicylsäure 375

LV. Zersetzungsproduct des Chloranils 378

LVI. Notizen.

1. Aethylen-Platinchlorür 381
2. Ueber die isomeren Valeriansäuren 382
3. Löslichkeit des Xanthins in verdünnter Salzsäure . . 384

Siebentes Heft.

LVII. Ueber einige Bestandtheile der Blätter der Rosskastanie. Von Dr. Friedrich Rochleder 385

LVIII. Ueber *Aesculin* und *Aesculetin*. Von Dr. Friedrich Rochleder 388

LIX. Ueber die Kapseln der Rosskastanienfrüchte. Von Dr. Friedrich Rochleder 392

LX. Ueber das Isophloridzin. Von Dr. Friedrich Rochleder 397

LXI. Beitrag zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente. Von Dr. Max Jaffe 401

LXII. Ueber die Constitution der Glyoxylsäure 406

LXIII. Ueber einige neue Derivate des Thiosinnamins. Von Dr. Richard L. Maly in Olmütz 409

Digitized by Google

Seite

LXIV. Ueber das Spectrum der Bessemer-Flamme 420

LXV. Molybdänsaure Salze und Fluoxymolybdate 423

LXVI. Ueber metallisches Niobium und Tantal 426

LXVII. Ueber das Vanadin 429

LXVIII. Ueber die Zusammensetzung der überjodsauren Salze. Von Rammelsberg 434

LXIX. Notizen.

1. Anwendung von Flechten zur Darstellung von Traubenzucker und Weingeist 441

2. Einwirkung der Pankreas auf Fette und Stärkemehl 443

3. Silicoborocalcit, ein neues Mineral 445

4. Ueber die schwefelsaure Magnesia des Stassfurter Abraumsalzes (Kieserit) 446

Achtes Heft.

LXX. Die Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen. Von Heinrich Baumhauer 449

LXXI. Ueber eine neue krystallisirte Modification der Kieselsäure. Von Prof. G. vom Rath 459

LXXII. Mineralanalysen 463

LXXIII. Ueber die Einwirkung des Schwefels auf schwefelsaures Eisenoxydul. Von Franz Stolba 467

LXXIV. Notiz über die Einwirkung von Zinnchlorid auf Amylalkohol. Von A. Bauer und E. Klein 474

LXXV. Ueber das Aufsuchen von Ammoniak in thierischen Flüssigkeiten und über das Verhalten desselben in einigen seiner Verbindungen. Von Ernst Brücke . 478

LXXVI. Ueber das Menaphtylamin. Von A. W. Hofmann . 487

LXXVII. Ueber einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L. Von Dr. Wilh. Gintl 491

LXXVIII. Notizen.

1. Reduction der Oxalsäure 500

2. Kalium-Kadmium-Eisencyanür 502

Digitized by Google

Seite
3. Einwirkung von Wasserstoff auf Benzoglykolsäure 502
4. Zur Kenntniss der Fischgalle 503
5. Ueber die Bernsteinsäure aus dem Aethylidenchlorür 504
6. Darstellung der Cellulose 506
7. Glykokoll aus Harnsäure 506
8. Ein dem Aethylen entsprechender Kohlenwasserstoff 507
9. Kohlensäuerling zu Biloves bei Nachod in Böhmen 508
Berichtigungen 508

Digitized by Google

Digitized by Google

I.

Die Chromometrie der Oberflächenfarben.

Von

Prof. A. Müller in Stockholm.

Wie die Färbung durchsichtiger Medien, so muss sich auch diejenige undurchsichtiger Körper chromometrisch durch absorbirende oder negative Complementation *) bestimmen lassen. Im ersten Falle wird beim Durchgang durch den gefärbten Körper eine geringere oder grössere Menge farblosen oder *ganzen* Lichts so zerlegt, dass gewisse Farbstrahlen verschluckt (und in Wärme umgesetzt?) werden und nur der Rest mit mehr oder weniger ganzem Licht durchgelassen wird. Nach Art der in letzterem befindlichen Farbstrahlen bezeichnen wir die Farbe des durchsichtigen Körpers. Bei den völlig undurchsichtigen Körpern findet eine ähnliche Lichtzerlegung mit theilweiser Verschluckung statt, aber nicht im Innern, sondern nur auf der Oberfläche und die nicht verschluckten Farbstrahlen werden von der Oberfläche reflectirt, nebst einer verschiedenen Menge unzerlegten Lichts.

Für ganz undurchsichtige Körper ist anzunehmen, dass sie auf völlig platter und ebener Oberfläche von gewisser Begrenzung immer nur eine bestimmte Menge ganzen Lichts zerlegen können; in wie weit bei nicht völlig undurchsichtigen Körpern (oder bei durchsichtigen Körpern sehr hoher Farbenintensität, z. B. bei Smalteglas, polirt oder gepulvert) mit steigender Lichtintensität eine grössere Menge ganzen Lichts in der Oberfläche zerlegt wird, ist durch besondere Versuche zu ermitteln.

*) Vergl. meine Abhandlung „Das Complementär-Colorimeter“ und meine „Mittheilungen aus der Chromometrie“ bei G. Ernesti, Chemnitz.

Digitized by Google

In der Anwendung meiner Chromometrie auf Oberflächenfarben macht sich, im Vergleich mit Untersuchung durchsichtiger Medien, sogleich ein bedeutender Unterschied bemerkbar. Um innerhalb durchsichtiger Farbmedien das, für die neutralisirende Chromometrie erforderliche und mögliche Maximum der Lichtzerlegung zu erreichen, hat man die *Dicke* der lichtzerlegenden Schicht entsprechend zu wählen. Um dagegen von Oberflächenfarben die für genaue Messung nöthige Intensität zu erlangen, wird man die Grösse der wirksamen *Oberfläche* verschieden zu wählen haben. Die meisten Oberflächenfarben, deren Messung das höchste praktische Interesse beanspruchen dürfte, sind so schwach, dass für ihre genaue Bestimmung die Prüfung des parallel reflectirten Lichts nicht ausreicht, sondern dass man nöthig haben wird, durch Aufsammlung und Concentrirung des von einer grösseren Fläche zerlegten und reflectirten Lichts die Intensität zu steigern.

Um einen Anfang mit der Chromometrie der Oberflächenfarben zu machen, habe ich im vergangenen Jahre einige Versuche mit Gold und Goldlegirungen angestellt. Herr Münzdirector Aakerman in Stockholm hatte die Freundlichkeit, mir 3 kleine Metallspiegel von der Gestalt eines platten Guldenstücks prägen zu lassen, nämlich

I. aus fast chemisch *reinem Golde,*

II. aus *Grüngold*, einer Legirung von nahezu 3 Gewth. Gold und 1 Gewth. Silber, entsprechend Au_3Ag (Berzelius) und

III. aus *Rothgold,* einer Legirung von nahezu gleichen Gewichtstheilen Gold und Kupfer, entsprechend $AuCu_3$ (Berzelius).

Letztgenannte Legirung war bei der Prägung etwas rissig geworden und reflectirte daher nicht ganz parallel, sondern gab ein etwas wolkiges Spiegelbild.

Das Aussehen des Goldes und dieser Legirungen ist bekannt genug, um hier eine nähere Beschreibung unnöthig erscheinen zu lassen. Im Vergleich mit früher chromometrisch untersuchten Lösungen schien mir das reine Gold (I) einer mässig concentrirten Chromsäurelösung, das Grüngold (II)

Digitized by Google

einer sehr verdünnten an die Seite gestellt werden zu müssen, während das Rothgold (III) mehr einer Ferridacetatlösung, mit Kobaltsulfat zur Ergänzung, ähnelte. Demgemäss beschloss ich als Complementärfarbe anzuwenden theils Cuprammoniumsulfatlösung VII, 5), theils Kupfernitrat (Lösung II) und zur Ergänzung Kobaltsulfat (Lösung II, b), als Parallelfarben dagegen theils Kaliumbichromat (Lösung I, d), theils Ferridacetat (Lösung III). Zur näheren Bestimmung des Chromatismus der Sonne an dem betreffenden Tage (den 18. April 1867) wurde letztgenannte Lösung noch besonders mit der aus Glas bestehenden blauen *neueren Ferridacetatcombination* geprüft.

Nachdem mit Anwendung directen Sonnenlichts, welches der farblose Glasspiegel des Chromometers vertikal aufrecht reflectirte, eine für Erreichung passender Helligkeit des Neutralisationsbildes berechnete Säule der blauen (Kupfer-) Lösungen durch eine gelbe Lösung (des Eisens oder Chroms), ergänzt durch Kobaltlösung, neutralisirt worden war, vertauschte man den Glasspiegel mit einem der obengenannten Metallspiegel und stellte wiederum die gelben und rothen Lösungen auf den Neutralisationspunkt ein. Die Differenzen beider Ablesungen ergaben den Einfluss der Metallspiegelfarbe, mehr oder weniger getrübt durch die Versuchsfehler.

Solcherweise wurden die in umstehender Tabelle zusammengestellten Beobachtungen gemacht.

Nach ihrer Zusammensetzung waren die einschlägigen Lösungen:

1) *Kupfernitrat* II, ziemlich neutral, enthaltend 0,9 At.*) Kupfer in 100 C.C., coloräquivalent mit $1{,}7 \times 0{,}9 = 1{,}53$ At.*) Kupfersulfat**).

*) Wenn H = 1 Grm.

**) Die bis jetzt untersuchten Nitratlösungen des Kupfers haben mit dem Vitriol gleiche Farbenqualität, aber eine grössere Intensität und zwar in desto höherem Grade, je concentrirter und je weniger sauer die Lösung ist. Lösungen von Kupferphosphat in Phosphorsäure verhalten sich wie verdünnte starksaure Nitratlösungen. Kupferacetatlösung zeigt bei Verdünnung eine ähnliche Farbenwandlung von Grün

Digitized by Google

Chromometrische Beobachtungen

vom 18. April 1867. Himmel sehr rein bis gegen Mittag, wo spärliche leichte Wölkchen mit Nordwind über ihn hinwegzogen.

Stunde	Spiegel	Blaue Farbe	Ergänzendes Kobaltsulfat II, b	Gelbe Farbe	Farbenrest	Helligkeit
		a) *mit Ferridacetat als gelber Parallelfarbe*				
9° 15′	farbloser Glasspiegel	gläserne „neuere Ferridacetatcombination"	—	7,92 Mm.	stark röthlich	mittlere
10° 18′			—	7,81 „		
11° 10′			—	7,89 „		
11° 35′			—	7,86 „		
			—	Mittel 7,87 „		
10° 20′	Metallspiegel III		—	7,45 Mm.		schwache
9° 45′	Glasspiegel	11,84 Mm.	9,44 Mm.	5,34 „	röthlich	blendende
9° 40′	Metallspiegel III	Kupfernitrat II	8,34 „	4,88 „	0	
10° —′			10,40 „	6,27 „	kaum grünlich	
10° 15′	farbloser Glasspiegel	13,87 Mm. Kupfernitratlösung II		6,30 „		
11° 15′			10,51 „	6,31 „	0	gute
11° 20′				6,34 „		
11° 32′				6,25 „		
			10,51 „	Mittel 6,294 „		
10° 5′	Metallspiegel III		10,40 Mm.	5,87 Mm.	kaum grünlich	etwas schwächer als die vorhergehende
10° 10′				5,92 „		
10° 25′			10,51 „	5,99 „	0	
			10,51 „	Mittel 5,925 „		
11° 17′	Metallspiegel I			5,58 „		
11° 30′	Metallspiegel II		10,51 „	5,62 „	0	gute

zu (Vitriol-) Blau, wie Chlorid, welches (wie auch die Chloride des Platins, Eisens, Nickels und Kobalts) durch Verdünnung ganz allmählich in salzsaure Oxydlösung übergeht.

Nickelnitratlösungen verhalten sich wie verdünnte starksaure Kupfernitratlösungen; sie stimmen qualitativ mit dem Vitriol überein, sind aber etwas intensiver.

Digitized by Google

Stunde	Spiegel	Blaue Farbe	Ergänzendes Kobaltsulfat II, b	Gelbe Farbe	Farbenrest	Helligkeit
			b) *mit Kaliumbichromat als gelber Parallelfarbe*			
10° 45′	(Glas-spiegel	ammoniakalische Cuprammoniumsulfatlösung VII, 5. 11,60 Mm.	5,90 Mm.	34,30 Mm.	0	grösser als bei Complementation des Ferridacetats III durch 13,87 Mm. Kupfernitrat II, ohne blendend zu sein.
10° 42′			5,31 „	34,36 „	grünlich	
11° 8′				34,46 „		
10° 40′	Metall-spiegel II		6,08 „	32,16 „	schwach röthlich	
10° 50′			5,90 „	32,54 „	0	
11° —′	Metall-spiegel I		5,06 „	31,51 „	grünlich	
11° 5′			5,31 „	31,46 „	0	

2) Cuprammoniumsulfat VII, 5, in 100 C.C. enthaltend 0,024 At.*) Kupfersulfat und 0,064 At.*) Ammoniak (vergl. dies. Journ. 99, 358).

3) Kobaltsulfat, stark schwefelsauer, in 100 C.C. enthaltend 0,16 At.*) Sulfat.

4) Ferridacetat III, stark essigsauer, in 100 C.C. enthaltend 0,01075 At.*) Eisenoxyd.

5) Kaliumbichromat I, d, schwefelsauer, in 100 C.C enthaltend 0,001346 At.*) Chromsäure = 0,000673 At.*) Bichromat.

Die nöthige Menge Ergänzungsfarbe (Kobaltsulfat) wurde durch Benutzung eines calibrirten Objectcylinders ermittelt, in welchem man die Kobaltlösung aus einer Bürette bis zur Neutralisation des Farbenrestes einfliessen liess (vergl. meine „Mittheilungen aus der Chromometrie“ S. 13, b; auch dies. Journ. 99, 347). Wegen der Umständlichkeit dieser Methode ist in vorliegenden Versuchen der Farbenrest nicht mit der Genauigkeit beseitigt worden, welche die Benutzung der mir erst später zugänglich gewordenen Indexstäbe durch schnell auf einander folgende Einstellungen auf Contrastfarben erreichen lässt (vergl. ibid. e).

Gelegentlich sei bemerkt, dass die von anderer Seite neulich behauptete bedeutende Intensitätsschwächung einer Nickelvitriollösung durch Zusatz von Zinkvitriol mit meinen Messungen *nicht* übereinstimmt

*) Wenn H = 1 Grm.

Digitized by Google

Bei völliger Beseitigung des Farbenrestes würde in den beiden Beobachtungen 11 Uhr 17 Min. und 11 Uhr 30 Min. (in Abtheilung a der Tabelle) etwas mehr als 10,51 Mm. Kobaltlösung anzuwenden gewesen sein. Umgekehrt ist (in Abtheilung b der Tabelle) um 10 Uhr 45 Min. auf Grund früherer Messungen, wahrscheinlich $^1/_3$ Mm. Kobaltlösung zuviel angewendet worden. Relativ zur Intensität des Sonnenlichts sind jedoch die begangenen Fehler ziemlich klein, denn 0,33 Mm. Kobaltlösung II, b entspricht mehr oder weniger kaum dem 60. Theil der Menge, welche bei passender Complementärfarbe (Kupfer- + Nickelvitriol) zur Wirkung kommen kann.

Indem wir zur näheren Betrachtung der in der Tabelle enthaltenen Werthe schreiten, haben wir zuvörderst die auf den Chromatismus des Sonnenlichts vom 18. April 1867 bezüglichen Gleichungen aufzustellen. Nach den mit farblosem Glasspiegel gemachten Beobachtungen haben wir,

wenn S die Färbung des Sonnenlichts

und C die Wirkung der gläsernen Complementärplatte für Ferridacetat bedeutet,

folgende Gleichungen:

1) S + C + 7,87 (Mm. Ferridacetat III) = 0;

2) S + 11,84 (Mm. Kupfernitrat II) + 9,44 (Mm. Kobaltvitriol II, b) + 5,34 (Mm. Ferridacetat III) = Röthlich;

3) S + 13,87 (Mm. Kupfernitrat II) + 10,51 (Mm. Kobaltvitriol II, b) + 6,294 (Mm. Ferridacetat III) = 0;

4) S + 11,60 (Mm. Cuprammonium VII, 5) + 5,90 (Mm. Kobaltvitriol II, b) + 34,30 (Mm. Bichromat I, d) = 0.

Durch Ueberrechnung der 3. Gleichung auf 11,84 Mm. Kupfernitrat der 2. Gleichung erhalten wir:

5) S + 11,84 (Mm. Kupfernitrat II) + 9,00 (Mm. Kobaltvitriol II, b) + 5,38 (Mm. Ferridacetat III) = 0;

und nach Subtraction der 5. von der 2. Gleichung:

6) 0,44 (Mm. Kobaltvitriol II, b) — 0,04 (Mm. Ferridacetat III) = Röthlich.

Der für den Farbenrest „Röthlich" berechnete Werth (Gleichung 6) ist so wahrscheinlich, dass ich nicht anstehe,

Digitized by Google

die rechnungsweise abgeleitete Gleichung 5 der direct gefundenen 2. vorzuziehen.

Bei Benutzung der Metallspiegel I, II und III statt des farblosen Glasspiegels bleiben die Werthe von S, C und der beiden Kupferlösungen unverändert; nicht so die Höhen der Kobalt-, Ferrid- und Chromatlösungen. Die Wirkung genannter Metallspiegel auf das Sonnenlicht lässt sich allgemein ausdrücken durch

$$x(Fe_2O_3 + 3\bar{A}) \pm y(CoO + SO_3)$$
$$\text{oder} \quad x(KO + 2CrO_3) \pm y(CoO + SO_3).$$

Für Ableitung der Grösse y entbehren die vorliegenden Versuche aus oben angegebenen Gründen der nöthigen Schärfe. Zudem hält sich y innerhalb sehr niederer Intensitätsgrade und wir beschränken uns desshalb auf Ermittelung der Grössen x für die verschiedenen Metallspiegel.

Es folgt nun aus den Differenzen der mit Spiegelung von Glas und Metall angestellten Beobachtungen die Wirkung des

reinen Golds	I	2,74 Mm.	Kalumbichromatlösung II, d oder	0,714 Mm.	Ferridacetatlösung III
Grüngolds	II	1,76 „		0,674 „	
Rothgolds	III	?		0,39 „	

letztere 0,39 Mm. Ferridacetat abgeleitet als Mittel von 0,42, 0,48 und 0,27 Mm.

Das Intensitätsverhältniss des reinen Golds I in der Silbergoldlegirung II ist nach den Beobachtungen mit

Ferridacetat = 0,714 : 0,674 = 1 : 0,94
Bichromat = 2,74 : 1,76 = 1 : 0,64
demnach im Mittel = 1 : 0,79;

ferner des reinen Golds I und der Kupfergoldlegirung III nach

Ferridacetat = 0,71 : 0,39 = 1 : 0,55.

In beiden Fällen finden wir die Intensität der Legirung niedriger als die des reinen Golds. Bei der Legirung des Golds mit Silber hat man zunächst an eine mechanische Verdünnung des farbigen Golds mit dem farblosen Silber zu denken. Die körperliche Verdünnung würde einer chromatischen Abschwächung im Verhältniss von 1,00 : 0,60 entsprechen, also ziemlich gut mit dem durch Bichromat gefundenen 1,00 : 0,64 übereinstimmen. Die grünliche Farbe

Digitized by Google

der Silbergoldlegirung kann recht wohl als Folge rein mechanischer Verdünnung aufgefasst werden, da fast alle gelben Lösungen mit zunehmender Verdünnung für das unbewaffnete Auge grünlicher werden.

Die Intensität der Kupferlegirung III beträgt nur 0,55 von der des reinen Golds. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass Kupfer (wenigstens in der Legirung mit Gold), dem Gold an Intensität bedeutend nachsteht und in der That hat das Rothgold einen bleigrauen Schimmer.

Ich lege indessen auf diese Verhältnisse keinen grossen Werth, weil die zur chromatischen Messung gelangte Metallfarbe nur einen kleinen Bruchtheil des zerlegten Sonnenlichts ausmacht und somit alle Beobachtungsfehler (nicht nur der mangelhaften Neutralisation, sondern auch die, welche aus der Beschaffenheit der nicht ganz ebenen Oberfläche und aus dem nicht constanten Reflexionswinkel der Metallspiegel entspringen) bedeutend multiplicirt auf den Chromatismus der benutzten Metallspiegel fallen.

Von den mit farblosem Glasspiegel analysirten 34,3 Mm. Bichromatlösung (Gleichung 4) sind im Mittel durch die Spiegel des reinen Golds (I) und Grüngolds (II) nur $\frac{2{,}74 + 1{,}76}{2} =$ 2,25 Mm. ersetzt worden, d. i. $\frac{66}{1000} = \frac{1}{16}$ des Ganzen.

Aehnlich verhält es sich mit Anwendung von Ferridacetat, wenn man die Menge in Rechnung zieht, welche nicht für die hier benutzte, an sich stark lichtauslöschende Combination von Kupfernitrat (resp. = sulfat) und Kobaltsulfat, sondern für eine passend ammoniakalische Cuprammoniumlösung beansprucht wird.

Von den Spiegeln des reinen Golds (I) und Grüngolds (II) wurde im Mittel $\frac{0{,}714 + 0{,}674}{2} = 0{,}694$ Mm. Ferridacetat ersetzt. Nach dem Verhältniss von 0,066 : 1,000 würden bei voller Lichtbenutzung 11,5 Mm. haben in Anwendung kommen können mit der Atomconstante $11{,}5 \times 0{,}01075 = 0{,}123$, welche Menge nach früher mitgetheilten Versuchen durch

Digitized by Google

eine passend ammoniakalische Cuprammoniumlösung von 0,247 Atomconstante complementirt wird. In Wirklichkeit war den 24. März 1866 eine durch 0,116 Atomconstante und den 1. April 1866 eine durch 0,114 Atomconstante auszudrückende Menge Ferridacetat durch ammoniakalische Cuprammoniumlösung complementirt worden. Dass die aus der Bichromatcomplementation abgeleiteten Werthe von letzt citirten Versuchen nicht ganz erreicht werden, hat seinen Grund darin, dass theils Ferridacetat mehr *ganzes* Licht verschluckt als Kaliumbichromat, demnach eine geringere Menge farbigen Lichts zur Neutralisation durchlässt, theils die röthere und schwächere ammoniakalische Cuprammoniumlösung VII, 5, welche dem Bichromat gegenüber gestellt gewesen ist, weniger intensiv als die grünere und stärker ammoniakalische, welche zur Complementation des rötheren Ferridacetats erfordert wird, z. B. Cuprammoniumsulfat VII, 3 (vergl. dies. Journ. **99**, 358).

Durch Obiges dürfte hinreichend bewiesen sein, dass reines Gold, sowie „Grün-" und „Rothgold" bei Reflexion des directen Sonnenlichts einen verhältnissmässig nur sehr kleinen Theil (violett-) blauer Strahlen absorbirt und zwar so wenig, dass nicht einmal das zerstreute Wolkenlicht davon vollständig zerlegt wird, sondern höchst wahrscheinlich das blaue Licht des unbewölkten Himmelraums zur Neutralisation intensiv genug ist.

Es scheint mir nebenbei der Schluss nicht zu gewagt, dass *directes Sonnenlicht in die Metalloberfläche nicht tiefer eindringt als das schwache zerstreute Wolkenlicht* — sowie dass die Färbung des Goldes und Silbers im durchfallenden Lichte nichts mit der Durchsichtigkeit der Metallsubstanz, sondern nur mit deren mechanischer Oberflächenvertheilung zu thun hat. Für die Chromometrie der reinen Metalloberflächen wird man somit auf directes Sonnenlicht gern verzichten. Anders dürfte es sich mit erdigen und glasigen Oberflächenfarben verhalten; unter ihnen wird es viele geben, bei welcher die Intensität des Farbenreflexes mit der Intensität der Lichtquelle wächst und welche danach von gleich nuancirten aber undurchsichtigen Farbkörpern unterscheidbar werden. Für

Digitized by Google

Untersuchung blauer Farben kann man sich recht wohl einer guten Petroleumlampe bedienen.

Vorbeschriebene Versuche habe ich trotz ihrer vorläufigen Natur mittheilen zu müssen geglaubt, weil ich fürchte, sobald nicht an ihre Fortsetzung gehen zu können.

II.

Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze (Fortsetzung) und über Fluorescenzanalyse.

Der naturforschenden Gesellschaft in Basel in ihrer Sitzung vom 11. März mitgetheilt

von

Dr. Friedrich Goppelsröder.

1) In diesem Journale Band **101**, 408 habe ich Mittheilung gemacht über eine äusserst intensiv grün fluorescirende Flüssigkeit, welche durch Auflösen des gelben Kubaholzthonerdelacks in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure oder durch Vermischen der alkoholischen, ätherischen oder wässerigen Auszüge des Kubaholzes mit einem Thonerdesalze gewonnen werden kann. Indem ich eine Reihe neuer Thatsachen hinzufüge verweise ich auf jene erste Mittheilung.

Vor allem musste ich die Frage entscheiden: welchem Bestandtheile des Kubaholzes die Eigenschaft zukomme beim Zusammenkommen mit Thonerdesalzen zu fluoresciren. Ich Ich stellte daher die beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes, das Morin und das Maclurin (die Moringerbsäure) in möglichst reinem Zustande dar, wozu ich mich der von Hlasivetz und Pfaundler (siehe dies. Journ. Band **90** und **94**) beschriebenen Methode bediente. Geraspeltes Kubaholz aus der Farbholzextractfabrik des Herrn R. Geisy in Basel wurde zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser ausgekocht; die filtrirten Auszüge wurden so stark eingedampft, dass ihr Gewicht etwa halb so viel wie dasjenige des angewandten Kubaholzes betrug; der nach mehrtägigem Stehen gebildete gelbe Absatz wurde zuerst mit kaltem Wasser gewaschen und

Digitized by Google

dann mit Wasser ausgekocht. Das hierbei zurückgebliebene unreine Morin wurde mit Wasser, welches etwas Salzsäure enthielt, zur Zersetzung der neben Morin vorhandenen Kalkverbindung erwärmt. Der auf ein Filter gebrachte, aus unreinem Morin bestehende, Rückstand wurde mit kaltem Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Nach Zusatz von Bleizuckerlösung und Bildung von Morinbleioxyd wurde durch die trübe und erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas geleitet; die filtrirte alkoholische Lösung des Morins war nur noch schwach gelb gefärbt. Aus der Lösung krystallisirten schwach gelbliche gefärbte Morinkrystalle. Das Maclurin wurde aus der vom rohen Morin abfiltrirten Flüssigkeit gewonnen; indem diese bedeutend concentrirt wurde, schied sich nach der Abkühlung ein Theil des Maclurins aus. Durch Lösen in heissem Wasser, Zusatz von Essigsäure und von möglichst viel Bleizuckerlösung, dann durch Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas durch die warme Flüssigkeit wurde der grösste Theil der gefärbten Unreinigkeiten mit dem niederfallenden Schwefelblei aus der Lösung des Maclurins entfernt.

Hinsichtlich der bereits bekannten Eigenschaften des Morins und derjenigen des Maclurins verweise ich auf die Arbeiten von Delffs und Wagner, von Hlasiwetz und Pfaundler. Als die empfindlichste der bis jetzt bekannten Reactionen auf Morin lernte ich diejenige schätzen, welche sich auf dessen Ueberführung in Isomorin und weiter noch in Phloroglucin durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs gründet. Wie bekannt ist, löst man entweder Morin in ätznatronhaltigem Wasser und fügt Natriumamalgam hinzu, worauf man da, wo das Amalgan mit der Flüssigkeit in nächster Berührung steht, eine indigoblaue, und da, wo sich diese blaue Flüssigkeit mit der übrigen gelben mischt, eine grüne Färbung wahrnimmt, oder man lässt das Amalgam auf eine alkoholische mit Salzsäure angesäuerte Morinlösung einwirken, wodurch schnell nach Einbringen des Amalgams die saure Flüssigkeit eine Purpurfärbung annimmt, dann nach und nach rothgelb, gelb und zuletzt gelblich wird. Ist die Flüssigkeit gelblich geworden, so ist das Morin in Phloroglucin umgewandelt, wird aber die Einwirkung des Wasserstoffs dann schon unterbro-

Digitized by Google

chen, wenn die rothe Färbung am intensivsten ist, so hat man Isomorin.

Als empfindliche Reactionen auf Maclurin kann ich die in Gerhardt's Lehrbuch der organischen Chemie angegebenen mit schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd, Kupfervitriol, essigsaurem Kupferoxyd, Goldchlorid, doppeltchromsaurem Kali und Ferrocyankalium empfehlen.

2) Nach Darstellung der beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes in möglichst reinem Zustande stellte ich eine längere Reihe von Versuchen mit ihren Lösungen an, deren Hauptresultate ich hiermit in Kürze mittheile.

I. Verhalten des Morins.

Die alkoholische Lösung des reinen Morins fluorescirt nicht, weder im zerstreuten Tageslichte noch im Magnesiumlichte noch in der Geissler'schen Röhre. Der mittelst einer Brennlinse in die im dunkeln Zimmer aufgestellte Morinlösung geworfene Lichtkegel zeigte eine sehr geringe grünliche Färbung. Ebenso verhielten sich der äthyl- und methylalkoholische, sowie der ätherische Auszug des Kubaholzes oder des Kubaholzextractes. Sobald aber die Morinlösung mit der Lösung eines Thonerdesalzes, z. B. mit der des Alauns, der schwefelsauren- oder essigsauren Thonerde, versetzt oder mit einem Kryställchen von Chloraluminium geschüttelt wird, entsteht jene intensive und schöne grüne Fluorescenz, welche ich an der Lösung des Kubaholzthonerdelacks in salzsäurehaltigem Alkohole beobachtet hatte. Beim Schütteln der Morinlösung mit Thonerdehydrat zeigt sich keine Fluorescenz, erst wenn einige Tropfen Essigsäure zugesetzt werden. Die Fluorescenz ist so intensiv, dass sie noch bei höchst verdünnten Morinlösungen dem Auge sichtbar ist. Hierüber werde ich unter Ziffer 3 nähere Angaben machen.

Gegen andere Substanzen verhielt sich die Morinlösung wie folgt:

Beim Zusatz einer Lösung von Zinkvitriol des Handels zeigte sich grüne Fluorescenz, welche aber bei weitem nicht so schön wie die oben erwähnte und im Verhältnisse zu der durch reines Thonerdesalz erregten bloss eine schwache zu

Digitized by Google

nennen war. Da ich Verdacht schöpfte, dass der angewandte Zinkvitriol etwas Thonerde enthalten haben möchte, so bereitete ich das reine Salz durch Auflösen chemisch reinen Zinks in verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure und Krystallisation. Dasselbe erregte in der Morinlösung nur spurenweise Fluorescenz, welche durch Erhitzen weder zu- noch abnahm. Durch nachherigen Zusatz von Alaunlösung erschien die bekannte prächtige grüne Fluorescenz. Wie Zinkvitriol des Handels verhielten sich Zinkacetat und Zinkchlorid.

Durch Zusatz von etwas Bleiacetatlösung entstand eine noch schwächere Fluorescenz als die durch Zinkvitriol erzeugte, durch einen grösseren Zusatz gar keine, ja sogar bei nachherigem Zusatze von Thonerdacetatlösung kam nur eine schwache Fluorescenz zum Vorscheine.

Zinnchlorürlösung bewirkte keine Fluorescenz, welche auch nach Zusatz einer Thonerdeacetatlösung ausblieb.

Quecksilberoxydulnitratlösung erzeugte sehr schwache gelbgrünliche Fluorescenz; nach Zusatz von Thonerdeacetatlösung und etwas Essigsäure entstand die gewöhnliche Fluorescenz.

Durch Kupfervitriol und Eisenchlorid entstand keine Fluorescenz; nach Zusatz von Alaun trat sie in schwächerem Grade wie gewöhnlich auf.

Salzsaure Beryllerde in wässriger Lösung bewirkte keine Fluorescenz; durch nachherigen Zusatz von Thonerdeacetatlösung kam sie zum Vorscheine.

Durch salpetersauren Baryt, Chlorbaryum, Chlorstrontium, salpetersauren Kalk, Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, verschiedene Kali-, Natron- und Ammoniaksalze, die Haloidverbindungen des Kaliums, Natriums und Ammoniums wurde nur spurenweise Fluorescenz erzeugt. Selbst bei Anwendung einer verhältnissmässig grossen Menge dieser Stoffe wurde bei weitem nicht die Fluorescenz wie durch einen einzigen Tropfen einer Thonerdesalzlösung hervorgebracht. Ein nachheriger Zusatz von Thonerdeacetatlösung bewirkte aber trotz der Anwesenheit der genannten Stoffe starke Fluorescenz von gewöhnlicher Farbe.

Die Säuren verhielten sich gegen Morinlösung wie folgt:

Digitized by Google

Durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure entstand keine, dann aber nach Zusatz von Alaunlösung trotz der Anwesenheit einer grösseren Menge von Essigsäure ebenso starke Fluorescenz wie ohne Anwesenheit dieser Säure. Ebenso bewirkte Salzsäure keine Fluorescenz: bei nachherigem Zusatze von Alaunlösung erschien dieselbe nur spurenweise, nach und nach aber gleich schön und intensiv wie ohne Gegenwart von Salzsäure.

Auch Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigten dieses Verhalten.

Arsenige Säure bewirkte keine Fluorescenz; auf Zusatz von Alaun erschien sofort die gewöhnliche.

Borsäurelösung verursachte gelbe Fluorescenz mit grünlichem Stiche. Nach Zusatz von Alaun erschien die schöne grüne. Eine Lösung des Morins in Boraxlösung fluorescirte stark, eine solche in Natronphosphatlösung schwach.

Fluorwasserstoffsäure in concentrirter wässeriger Lösung verursachte keine Fluorescenz; selbst nach Abstumpfung der Säure kam sie nicht zum Vorschein, weil durch die Fluorwasserstoffsäure das Morin zerstört wird.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkte starke dunkelgrüne Fluorescenz; da sie aber etwas Thonerde enthielt, so bin ich über die Ursache der Fluorescenzerregung noch im Ungewissen.

Oxalsäure verursachte keine Fluorescenz; nach Zusatz von Alaunlösung erschien die Fluorescenz zuerst nur wenig, dann aber nach einiger Zeit eben so stark wie ohne Anwesenheit der Säure.

Wie Essigsäure verhält sich die Citronensäure. Die nach Zusatz von Alaunlösung entstehende Fluorescenz wird aber bei Anwesenheit von viel Citronensäure erst nach einiger Zeit so stark wie ohne Gegenwart dieser Säure.

Pikrinsäure in alkoholischer Lösung bewirkte keine Fluorescenz; die durch Alaunlösung zum Vorschein kommende ist schwächer wie ohne Gegenwart von Pikrinsäure.

Ameisensäure, rechte Camphersäure, Harnsäure, Hippursäure, und Carbolsäure verursachten keine Fluorescenz; wohl aber trat dieselbe von normaler Stärke und Schönheit nach Alaunzusatz ein.

Digitized by Google

Die Aetzalkalien: Ammoniak, Kali und Natron bewirkten gelbe Fluorescenz, welche durch nachherigen Zusatz von Alaunlösung und Abstumpfung des Alkalis mit Salzsäure in die gewöhnliche grüne umgewandelt wurde. Die gelbe Fluorescenz erscheint namentlich stark beim Hineinhalten in den Brennpunkt einer Brennlinse. Auch in der Geissler'schen Röhre zeigt sie sich sehr schön, wenn auch weniger stark.

Die durch Thonerdesalze fluorescirend gewordene Morinlösung verhält sich bei nachherigem Zusatze anderer Stoffe so:

Durch Zusatz starker Essigsäure verliert sie nichts an Fluorescenz; diese verschwindet aber durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat und kommt nach Neutralisation wieder ebenso schön und intensiv wie vorher zum Vorscheine. Selbst viel Salzsäure vermindert die Fluorescenz nicht. Durch Zusatz von Bleiacetat- oder Bleinitratlösung und etwas Essigsäure geht die durch Thonerdeacetatlösung erregte Fluorescenz zum grossen Theile verloren, durch genügenden Zusatz von Bleisalz verschwindet dieselbe fast ganz. Wird hernach das Blei mit Salzsäure als Chlorblei gefällt, so zeigt die davon abfiltrirte Flüssigkeit wieder die ursprüngliche schöne Fluorescenz.

Durch Zusatz von Zinnchlorürlösung verschwindet je nach deren Menge die Fluorescenz entweder ganz oder zum Theile.

Durch Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbaryum, schwefelsaure Magnesia, Kali- oder Natronsalze wird sie nicht vermindert, wobei jedoch zu bemerken ist, dass bei allen bisher beschriebenen Versuchen im zerstreuten Tageslichte beobachtet wurde, wobei, wie aus späteren Angaben erhellt, das Auge die Empfindlichkeit nicht besitzt, welche nöthig ist um geringe Unterschiede in der Stärke und im Tone der Fluorescenz wahrzunehmen. Ich werde nicht ermangeln scharfe und einlässliche Versuche anzustellen. Für jetzt mögen die erwähnten Resultate genügen, um zu beweisen, dass die durch die genannten Stoffe in einer Morinlösung hervorgebrachte Fluorescenz hinsichtlich ihrer Stärke und Schönheit in keinem Verhältnisse zu derjenigen steht, welche Thonerdesalze hervorrufen, ja dass die durch Thonerdesalze erzeugte durch Zusatz der anderen Stoffe zum Theil oder ganz wieder aufgehoben wird.

Digitized by Google

Durch Kochen der mit essigsaurer Thonerdelösung in Fluorescenz versetzten Morinlösung entsteht ein gelber Niederschlag, welcher aus einer Verbindung von Thonerde mit Morin besteht, gleichzeitig geht die Fluorescenz verloren. Wird während des Kochens die sich verflüchtigende Essigsäure ersetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar und die Fluorescenz verschwindet nicht.

Oxydirende Agentien verhalten sich gegen Morinlösung folgendermaassen:

Chromsäure bewirkt nicht Fluorescenz, aber dunklere Färbung; bei nachherigem Zusatze von Alaun tritt keine Fluorescenz ein. Die Chromsäure wandelt das Morin selbst bei starker Verdünnung und gewöhnlicher Temperatur durch Oxydation in andere Stoffe um.

Jodlösung zerstört die durch Thonerdesalze in einer Morinlösung erregte Fluorescenz (in Folge Oxydation).

Mit etwas Schwefelsäure vermischte Kalipermanganatlösung wurde bis zur Entfärbung mit Morinpulver geschüttelt. Die von dem durch Reduction der Uebermangansäure entstandenen Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit war farblos und ohne Spur von Fluorescenz; nach Neutralisation derselben mit Kalilösung und Vermischen mit Alaunlösung entstand keine Spur von Fluorescenz, welche aber sofort nach Zusatz von Morin eintrat. Als bei einem zweiten Versuche eine alkoholische Morinlösung mit Kalipermanganatlösung geschüttelt wurde verschwand die rothe Färbung nach einiger Zeit; die Flüssigkeit war dann gelbbraun im durchscheinenden, hell schmutzig grüngelb im reflectirten zerstreuten Tageslichte, lebhafter fluorescirend im Magnesiumlichte und im Brennpuncte einer Linse, durch welche das Sonnenlicht concentrirt wurde.

Wird eine alkoholische Morinlösung mit Silbernitrat in der Kälte geschüttelt, so wird Silber ausgeschieden. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit ist röthlich braungelb oder gelblich rothbraun im durchscheinenden, grünlich braungrau im reflectirten Lichte. Wird das Sonnenlicht durch eine Brennlinse darauf geworfen, so zeigt sich schön gelbe starke Fluorescenz. Ueber die Eigenschaften dieser neuen gelb fluores-

Digitized by Google

cirenden Substanz werde ich später Mittheilung machen. Jedenfalls ist dieselbe ein Product der Oxydation. Wird Morinlösung mit Silbernitratlösung erwärmt, so zeigt die vom Silberniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Fluorescenz, ist aber dunkler gefärbt. Hiebei bilden sich nicht fluorescirende Producte einer weiter geschrittenen Oxydation.

Ebenso wird das Morin durch Goldchloridlösung in eine gelbe fluorescirende Substanz verwandelt. Die durch Schönbein mittelst übermangansaurem Kali aus wässriger Brasilinlösung erhaltene gelbe fluorescirende Flüssigkeit erhielt ich ebenfalls bei Einwirkung von Goldchlorid auf Brasilinlösung, wie sich dieselbe überhaupt mit Hülfe oxydirender nicht zu heftig wirkender Agentien zu bilden scheint. Auch andere Chromogene aus Farbhölzern werden sich ähnlich wie Brasilin und Morin verhalten.

II. Verhalten des Maclurins.

Die wässerige Lösung des nach der kurz beschriebenen Methode erhaltenen möglichst reinen Maclurins zeigte weder im zerstreuten Tageslichte, noch in der Geissler'schen Röhre, noch in dem durch eine Brennlinse concentrirten Magnesium- oder Sonnenlichte beim Experimentiren in einem dunkeln Raume Fluorescenz; nach Zusatz von etwas Salzsäure und Alaunlösung zeigte sich weder im zerstreuten Tageslichte noch im concentrirten Magnesiumlichte, in der Geissler'schen Röhre hingegen und im concentrirten Sonnenlichte spurenweise Fluorescenz. Nach Zusatz von etwas Morin erschien die sehr schöne grüne Fluorescenz, so dass, wie schon die Versuche mit den Auszügen des Kubaholzes dargethan haben, die Anwesenheit sogar von vielem Maclurin die Fluorescenz durch Spuren von Morin nicht zu verhindern vermag. Die in der Geissler'schen Röhre und im concentrirten Sonnenlichte nach Zusatz von angesäuerter Alaunlösung zur Maclurinlösung beobachtete spurenweise Fluorescenz mag von Spuren von Morin herkommen, welche bei der jetzigen Darstellungsmethode des Maclurins wohl kaum davon abzutrennen sind. Die Trennung beider Körper beruht ja nur auf der ungleichen Löslichkeit derselben in Wasser, auf der ziemlich leichten

Digitized by Google

Löslichkeit des Maclurins und auf der Schwerlöslichkeit des Morins.

Bei solchen Trennungsmethoden der Körper wird von einer vollständigen Trennung derselben niemals die Rede sein können; ein Gemenge, das aus Spuren von Morin und sehr viel Maclurin besteht, wird sich in Wasser vollständig auflösen. Die Massenwirkungen spielen in der Chemie und so namentlich auch bei allen unseren analytischen Arbeiten eine grosse Rolle und können namentlich bei quantitativen Analysen nicht ganz erwogen werden. Aus denselben Gründen kann den Anfängern in der Analyse nicht genug anempfohlen werden, bei Anwendung von Reagens und sonstigen chemisch- oder physikalisch wirkenden Mitteln hinsichtlich der angewandten Menge innerhalb der nöthigen Schranke zu bleiben, eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Arbeit.

Eine weniger sorgfältig gereinigte, etwas Morin enthaltende, Maclurinlösung, welche längere Zeit bei Gegenwart von etwas Essigsäure in Porzellangefässen aufbewahrt worden war, also unter Umständen wo sie etwas Thonerde, wenn auch nur Spuren, aufnehmen konnte, zeigte in der Geissler'schen Röhre schon für sich allein längs dem elektrischen Lichtfaden einen grünen Rand, und eine deutliche grüne Färbung des oberen Randes der Flüssigkeit. Eine durch Morin und Thonerde verunreinigte Maclurinlösung zeigt also für sich allein schon Fluorescenz. In einer solchen nicht genügend gereinigten morinhaltigen Maclurinlösung erscheint dann auf Zusatz von Alaunlösung eine schon im zerstreuten Tageslichte sichtbare schöne Fluorescenz.

3) *Versuche über den Grad der Verdünnung einer Morinlösung, bei welchem noch durch Zusatz von Thonerdesalzlösungen die Fluorescenz zum Vorscheine kommt, und über die Anwendbarkeit der Thonerdesalze zur Nachweisung höchst geringer Spuren von Morin.*

Die an einem Gemische von Thonerdesalzlösung mit Morinlösung beobachtete Fluorescenz erscheint schon bei ausserordentlicher Verdünnung der Morinlösung, worüber die nachfolgenden einer längeren Versuchsreihe entnommenen und in

Digitized by Google

einer Tabelle zusammengestellten Resultate Aufschluss ertheilen.

Die mit Thonerdesalzlösungen versetzten Morinlösungen wurden bei den verschiedenen Versuchsreihen auf verschiedene Arten, und zwar durch zerstreutes Tageslicht, durch concentrirtes Sonnenlicht, durch concentrirtes Magnesiumlicht und in der Geissler'schen Röhre beleuchtet. Zu der Versuchsreihe No. I wurden je 20 C.C. Morinlösung angewandt und mit einer genügenden Menge der Thonerdesalzlösung versetzt; die in kleinen Reagensgläsern befindliche Flüssigkeit wurde im zerstreuten Tageslichte beobachtet.

Bei der Versuchsreihe No. II wurde in einer kleinen Geissler'schen Röhre nach Zusatz des Thonerdesalzes beleuchtet. Zur Beobachtung des oberen Randes der Flüssigkeit ist es nöthig die senkrecht stehende Röhre nicht ganz zu füllen. Schon bei Anwendung eines Cubikcentimeters lassen sich die aufgezählten Resultate erzielen.

Bei Versuchsreihe No. III wurden je 100 C.C. der mit Thonerdesalzlösung versetzten Morinlösung in Cylinder von der Grösse der Quevenne'schen Crèmometer gefüllt, welche auf einem schwarzen Tische oder vor einer schwarzen Wand aufgestellt wurden. Die Flüssigkeit wurde sowohl von der Seite als auch von oben betrachtet. Noch besser stellt man die Cylinder in einen schwarzen Kasten und lässt das Sonnenlicht durch eine Oeffnung auf die Flüssigkeit fallen, indem man von oben beobachtet.

Bei Versuchsreihe No. IV wurde dieselbe Menge Morinlösung wie bei No. III angewandt, das Sonnenlicht wurde aber mit Hülfe einer Brennlinse concentrirt und die Färbung des in die Flüssigkeit geworfenen Lichtkegels beobachtet. Das Auge wurde vor dem directen Sonnenlichte geschützt. Auch hier leistet der schwarze Kasten vortreffliche Dienste, kann jedoch gar wohl entbehrt werden.

Bei Versuchsreihe No. V wurde mit Magnesiumlicht beleuchtet. Entweder brennt man im dunkeln Zimmer vor der betreffenden Flüssigkeit einen Magnesiumdraht ab und beobachtet die über und vor einer schwarzen Fläche stehende Flüssigkeitsschichte sowohl von der Seite als auch von oben,

Digitized by Google

Grad der Verdünnung der Morinlösung.	Versuchsreihe No. I. 20 C.C. Morinlösung. Nach Zusatz des Thonerdesalzes in Reagensgläsern im zerstreuten Tageslichte beobachtet.	Versuchsreihe No. II In der Geissler'schen beleuchtet.
No. 1. 1 C.C. enthielt $^1/_{40}$ Mgrm. Morin. Gehalt $^1/_{40000}$.	Sofort sehr schöne starke Fluorescenz.	Sofort sehr schöne s Fluorescenz.
No. 2. 1 C.C. enthielt $^1/_{160}$ Mgrm. Morin. Gehalt $^1/_{160000}$.	Sofort sehr schöne ziemlich lebhafte Fluorescenz, natürlich schwächer wie bei 1.	Sofort sehr schöne hafte Fluorescenz, n lich schwächer wie b
No. 3. 1 C.C. enthielt $^1/_{1000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $^1/_{1000000}$.	Sofort grüne Färbung im reflectirten Lichte, aber lebhafter nach mehrstündigem Stehen.	Sofort deutliche Flu cenz, schöner wie Versuchsreihe 1
No. 4. 1 C.C. enthielt $^1/_{2000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $^1/_{2000000}$.	Erst nach 8 Minuten grüne Färbung im reflectirten Lichte, auch nach 24 Stunden nur sehr geringe Fluorescenz.	Sofort deutliche, abe schwache, nach 24 den sehr deutliche, auch schwache Fl rescenz.
No. 5. 1 C.C. enthielt $^1/_{3000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $^1/_{3000000}$.	Erst nach 8 Minuten grüne Färbung im reflectirten Lichte.	Sofort keine Fluoresc nach 24 Stunden wa Flüssigkeit und noch licher der Rand gri
No. 6. 1 C.C. enthielt $^1/_{4000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $^1/_{4000000}$.	Erst nach 8 Minuten grüner Schimmer im reflectirten Lichte. *Grenze.*	Sofort keine Fluores nach 24 Stunden obe Rande deutlicher gr Saum.
No. 7. 1 C.C. enthielt $^1/_{5000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $^1/_{5000000}$.	Nach 8 Minuten grüner Schimmer im reflectirten Lichte?	Keine Fluorescenz; nach 24 Stunden obe Rande deutlicher gr Saum. *Grenze.*
No. 8. 1 C.C. enthielt $^1/_{6000}$ Mgrm. Morin. Gehalt $^1/_{6000000}$.	Selbst nach 24 Stunden keine Spur von Färbung.	Keine Fluorescenz, 24 Stunden oben a Rande deutlich grü

Digitized by Google

Versuchsreihe No. III. 100 C.C. Morinlösung angewandt. Im Quevenne'schen Crêmometer auf schwarzer Unterlage und vor schwarzer Wand beobachtet.	Versuchsreihe No. IV. 100 C.C. Morinlösung angewandt. Concentrirtes Sonnenlicht angewandt; die Färbung des Lichtkegels beobachtet.	Versuchsreihe No. V. Magnesiumlicht angewandt.
Starke Fluorescenz im schwarzen Kasten.	Sehr starke Fluorescenz, schön grüner Lichtkegel.	Sehr starke Fluorescenz, schön grüner Lichtkegel.
Viel weniger als bei 1, aber noch lebhaft fluorescirend.	Lebhafte Fluorescenz, wenn auch geringer wie bei 1.	Lebhafte Fluorescenz, wenn auch geringer wie bei 1.
Noch sehr deutliche Fluorescenz, aber viel geringer wie bei 2.	Sehr deutlich grüner Lichtkegel.	Sehr deutliche Fluorescenz.
Sehr deutlich grüne Färbung der Flüssigkeit im reflectirten Lichte.	Deutlich grüner Lichtkegel.	Schon nach 4 Minuten sichtbare Fluorescenz.
Deutlich grüne Färbung der Flüssigkeit.	Schwach grüner Lichtkegel.	Nach 24 Stunden Spur von Fluorescenz.
Spur von Fluorescenz.	Noch deutlich aber schwach grüner Lichtkegel; die ganze Flüssigkeit zeigte grünlichen Schimmer.	Nach 8 Minuten grüne Färbung im reflectirten Licht.
Sofort keine Fluorescenz; nach einiger Zeit grüner Schimmer im reflectirten Lichte. *Grenze.*	Sehr schwach grünlich gefärbter Lichtkegel; die Flüssigkeit war farblos.	Nach 8 Minuten grünliche Färbung im reflectirten Lichte.
	Kaum erkennbare grüne Färbung des Lichtkegels. *Grenze.*	Nach 8 Minuten sehr schwache grünliche Färbung im reflectirten Lichte. *Grenze.*

Digitized by Google

oder man bedient sich, was weit mehr zu empfehlen ist, der von den Photographen angewandten Magnesiumlampe, durch deren Schirm das Licht nach einer bestimmten Richtung geworfen wird. Durch eine Brennlinse concentrirt man dasselbe und stellt im Brennpunkte die zu untersuchende Morinlösung auf. Vor diese kann man noch ein Kobaltglas halten. Auch hier bedient man sich mit Vortheil eines schwarzen Kastens.

Aus diesen Angaben erhellt, von welcher Intensität die in Morinlösung durch Thonerdesalze hervorgerufene Fluorescenz ist. Wenn nur ein einziger Cubikcentimeter Flüssigkeit mit einem Gehalte von nur $^1/_{6000}$ Mgrm. Morin in Untersuchung genommen wird, so beobachtet man beim Hineinwerfen des durch eine Brennlinse concentrirten Sonnen- oder Magnesiumlichtes in die in einem dunkeln Raume stehende Flüssigkeit eine grünliche Färbung. Weiter geht für mein Auge die Empfindlichkeit nicht; bei einer Verdünnung von $^1/_{5000000}$ kann über die grüne Färbung des Lichtkegels gar kein Zweifel walten.

Wenn das Sonnenlicht zur Verfügung steht, so ist die so sehr empfindliche Methode No. IV die einfachste, um die Fluorescenz zu beobachten; natürlich muss möglichst alles nicht von der Flüssigkeit reflectirte Licht vom Auge fern gehalten werden. Bei Mangel an directem Sonnenlichte ist Magnesiumlicht anzuempfehlen, namentlich wenn eine Photographenlampe und eine Brennlinse angewandt werden. Eine vor der im Brennpunkte aufgestellten Flüssigkeit eingeschaltete kobaltblaue Glasplatte thut gute Dienste. In der Geissler'schen Röhre zeigt sich die Fluorescenz besonders schön. Die damit in Versuchsreihe II erhaltenen Fluorescenzerscheinungen wären noch auffallender und schöner gewesen wenn in einem schwarz ausgekleideten und nicht in einem weiss gegypsten Zimmer experimentirt worden wäre.

Schon bei blosser Betrachtung im zerstreuten Tageslichte lässt sich bei einer nur 3 Zoll hohen in einem Reagensgläschen befindlichen Schichte Morinlösung sofort nach deren Vermischen mit Thonerdesalzlösung bei $^1/_{1000000}$ Gehalt an Morin die grüne Fluorescenz wenn auch nur in schwachem Grade wahrnehmen; bei $^1/_{3000000}$ Gehalt zeigt sich deutlich grüne Färbung im re-

Digitized by Google

flectirten Lichte nach Verfluss von 8 Minuten. Bei einer dreimal höheren Schichte (Versuchsreihe III) lässt sich sogar bei nur $^1/_{4000000}$ Gehalt eine Spur von Fluorescenz wahrnehmen.

4) *Versuche über den Grad der Verdünnung einer Thonerdelösung, bei welchem noch durch Zusatz von Morinlösung die Fluorescenz zum Vorscheine kommt, und über die Anwendbarkeit des Morins zur Nachweisung höchst geringer Spuren von Thonerde.*

Bei Anwendung von je 100 C.C. der verdünnten in Cylindern von der Grösse der Quevenne'schen Crêmometer befindlichen Alaunlösung zeigte sich nach Beimischung von je 1 C.C. Morinlösung bei einem Gehalte von $^1/_{20000}$ Alaun sofort lebhafte grüne, bei $^1/_{40000}$ etwas schwächere, bei $^1/_{50000}$ schwache Fluorescenz.

Bei Anwendung eines einzigen Cubikcentimeters Alaunlösung beobachtete ich, indem die Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen sich befand, bei einem Gehalte von $^1/_{10000}$ (0,00012 Grm. Alaun in 1 C.C.) im blossen zerstreuten Tageslichte deutliche grüne Fluorescenz, bei Anwendung eines Brennglases einen sehr deutlichen grünen Lichtkegel. Beim Ausgiessen der Flüssigkeit zeigte selbst der dünne Strahl Fluorescenz. Bei $^1/_{20000}$ zeigte sich deutliche grüne Fluorescenz im zerstreuten Tageslichte und sehr deutlich grüner Lichtkegel bei Anwendung eines Brennglases; bei $^1/_{40000}$ schwache aber deutliche Fluorescenz, bei $^1/_{80000}$ nur bei Anwendung eines Brennglases eine Spur von Fluorescenz.

Nun enthalten 474,37 Gewichtstheile Alaun 51,26 Gewichtstheile Thonerde. Bei der Verdünnung der Alaunlösung von 1 Theil Alaun mit 50,000 Theilen Wasser enthielt 1 Cubikcentimeter derselben nur 0,00002 Grm. Alaun und darin sind nur 0,0000021 Grm. oder $^1/_{500}$ Mgrm Thonerde enthalten. Wie aus den mitgetheilten Resultaten hervorgeht lassen sich aber noch kleinere Mengen Thonerde bei Anwendung von nur 1 C.C. Flüssigkeit an einer zwar sehr schwachen Fluorescenz erkennen.

Résumé.

1) Die thonerdefreien alkoholischen oder ätherischen Auszüge des Kubaholzes *(morus tinctoria)* fluoresciren nicht.

Digitized by Google

Wenn sie aber unter Zusatz einer Säure mit einem löslichen Thonerdesalze vesetzt werden, so erscheint prachtvoll grüne Fluorescenz. *Der aus dem Auszuge des Kubaholzes durch ein Thonerdesalz unter Abstumpfung dessen Säure erhaltene gelbe Niederschlag, der sogenannte Kubaholzthonerdelack, löst sich in salzsäurehaltendem Alkohol zu einer prachtvoll grün fluorescirenden Flüssigkeit auf. Zu Vorlesungsversuchen eignet sich dieses Präparat wegen der Schönheit und Intensität der Fluorescenz ganz besonders, auch wegen des geringen Preises selbst grosser, aus jeder chemischen Farbfabrik zu erhaltenden Massen.*

2) Die Lösungen der beiden Hauptbestandtheile des Kubaholzes, des Morins und des Maclurins (der Moringerbsäure), fluoresciren für sich allein nicht. Wenn aber die Lösung des Morins mit etwas Thonerdesalzlösung vermischt wird, so tritt die unter 1) erwähnte prachtvoll grüne intensive Fluorescenz auf. Die Lösung des reinen Maclurins zeigt dieses Verhalten nicht, wenn sie aber nur Spuren von Morin enthält, so fluorescirt sie nach Zusatz von Thonerdesalz. Eine Morinlösung, welche etwas Thonerde in sich aufgenommen hatte, zeigt für sich allein schon Fluorescenz.

3) a Die empfindlichste Methode, um in höchst verdünnten Lösungen das Morin nachzuweisen ist die, dass man nach Zusatz von etwas Thonerdesalzlösung den durch eine Brennlinse in die Flüssigkeit geworfenen Lichtkegel beobachtet. $^1/_{6000}$ Mgrm. Morin, gelöst in 1 C.C. verdünnten Alkohols, kann an der grünen Färbung des Lichtkegels erkannt werden.

b Die empfindlichste Methode, um Spuren von Thonerde nachzuweisen, ist die, dass man zu deren Lösung etwas Morinlösung setzt und dann auf gleiche Weise wie bei a verfährt. Noch $^1/_{600}$ Mgrm. Thonerde als Salz in 1 C.C. Wasser gelöst liess sich an der grünen Fluorescenz entdecken.

4) Die durch Vermischung der Lösungen anderer Metallsalze mit Morinlösung oder umgekehrt erzeugte grüne Fluorescenz ist im Vergleiche zu der beim Zusammenkommen von Morin und Thonerdesalzen auftretenden eine geringe oder nur spurenweise zu nennen, und dürfte möglicherweise von kleinen Mengen oder blossen Spuren von auf die oder jene

Digitized by Google

Weise aufgenommener Thonerde herrühren. Schon schwachsaure Flüssigkeiten möchten im Stande sein beim längeren Aufbewahren in Glas- und namentlich in Porzellangefässen Thonerde hieraus aufzulösen, deren Gegenwart bei nur sehr geringen Mengen durch die gewöhnliche Analyse nicht, nach Zusatz aber von Morinlösung durch die grüne Fluorescenz sich kundgiebt. Indessen kommt hier in Betracht, dass die durch Thonerdesalze erzeugte Fluorescenz durch geringeren oder grösseren Zusatz von gewissen Metallsalzlösungen vermindert oder ganz aufgehoben werden kann. Sollte sich durch fernere Versuche mit selbst präparirten chemisch reinen Stoffen die Thatsache herausstellen, dass die grüne Fluorescenz nur durch Thonerdesalze erregt werden kann, so wäre damit nicht gesagt, dass auf solche Weise Spuren von Thonerde in jeder beliebigen Mischung mit anderen Stoffen nachgewiesen werden können, da die Anwesenheit anderer Stoffe die Erscheinung der Fluorescenz zum Theile oder ganz verhindern kann. Wichtig scheint mir die Thatsache zu sein, dass Kalk-, Baryt-Strontian-, Magnesia-, Beryllerde-, Kali-, Natron und Ammoniaksalze, sowie gewisse Mineralsäuren, ferner auch organische Stoffe wie Maclurin u. s. w. nach meinen bisherigen Beobachtungen die hier besprochene Fluorescenz nicht verhindern, sondern ihr Auftreten höchstens verzögern. Da aber in den meisten Fällen der Analytiker bei Untersuchung von Gemischen oder chemischen Verbindungen auf ihre einzelnen Bestandtheile diese so viel wie möglich in gewisse Klassen und Gruppen trennen muss, ehe er die einzelnen Stoffe nachzuweisen im Stande ist, so kann auch hier eine Beeinflussung durch die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Metalle von vorn herein unmöglich gemacht werden. Von organischen Stoffen ist die Thonerde wie jede feuerfeste unorganische Substanz durch Glühen an der Luft zu befreien.

Das hier mitgetheilte Mittel um höchst geringe Spuren von Thonerde zu entdecken, ist unstreitig von hoher Wichtigkeit für den Mineralogen und Geognosten, wohl auch für den Thier- und Pflanzenphysiologen. Ueberhaupt ist es eine ernste Aufgabe der Chemie möglichst scharfe Unterscheidungsmittel für die verschiedenen Qualitäten von Materie aufzufinden,

Digitized by Google

wobei namentlich auch die Umstände zu ermitteln sind, welche die Reactionen in der oder jener Weise beeinflussen.

Den physikalisch-chemischen Reactionen kann nicht genug Aufmerksamkeit geschenkt werden. Indem ich auf eine neue Methode der Nachweisung des Morins und namentlich der Thonerde aufmerksam mache, spreche ich die Ueberzeugung aus, dass dieser Fall nicht vereinzelt bleiben wird, sondern dass wir an einer Reihe organischer und unorganischer Substanzen dieselbe Eigenschaft „nach Zusammenkommen mit anderen Substanzen, nicht aber für sich allein, Fluorescenz zu zeigen" beobachten werden. Ferneren Versuchen bleibt es vorbehalten darüber zu entscheiden ob auch in forensischer Hinsicht wichtige Stoffe diese Eigenschaft besitzen; es wäre diess von hoher Wichtigkeit für die chemische Toxikologie und gerichtliche Chemie, namentlich da unwägbare Spuren von Substanz durch die Fluorescenzanalyse nachgewiesen werden können; ich denke an Reste von leicht veränderlichen Giften.

5) Indem ich beim Zusammenmischen von Thonerde und Morinlösungen die Erscheinung der Fluorescenz beobachtete drängte sich mir die Frage auf: auf welche Weise wirken diese Stoffe auf einander ein, haben wir es hier bloss mit einer physikalischen oder mit einer chemisch-physikalischen Erscheinung zu thun? Nach den Resultaten meiner bisherigen Versuche scheint das letztere der Fall zu sein. Kleine Mengen von Thonerdesalzlösung verursachen in einer verdünnten Morinlösung eine nicht geringere Fluorescenz wie in einer concentrirten, und umgekehrt; setzt man aber zur letzteren eine weitere entsprechende Menge Thonerdesalzlösung, so erscheint eine im Verhältnisse stärkere Fluorescenz. Es bildet sich Morinthonerde, welcher die Fluorescenzerscheinung zuzuschreiben ist.

6) Durch gewisse oxydirende Agentien wie z. B. durch salpetersaures Silberoxyd wird das Morin in eine gelb fluorescirende Substanz verwandelt. Die Silberlösung muss in der Kälte mit der Morinlösung geschüttelt werden, wobei sehr rasch Silber ausgeschieden wird und die gelbe Fluorescenz sehr schnell sich zeigt. Beim Erwärmen der Morinlösung mit

Digitized by Google

der Silberlösung tritt die gelbe Fluorescenz nicht auf; wohl aber werden weitere Oxydationsproducte gebildet, welche die Erscheinung der Fluorescenz nicht zeigen. Will man die gelbe fluorescirende Substanz längere Zeit hindurch aufbewahren, so muss das überschüssige Silbersalz entfernt werden, indem sonst namentlich bei Einwirkung des Sonnenlichtes die gelbe fluorescirende Substanz zerstört, respective weiter oxydirt wird, noch schneller beim Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade.

Beim Zusammenbringen der Morinlösung mit Aetzkali oder Aetznatron wird die Flüssigkeit gelb fluorescirend. Ueber die in beiden Fällen stattfindende chemische Umwandlung des Morins und über die chemische Beschaffenheit der auf beiden Wegen erhaltenen gelb fluorescirenden Substanzen werde ich später Mittheilungen machen, sowie über weitere im Zusammenhange stehende Thatsachen. Ich habe Grund die Vermuthung auszusprechen, dass auch Bestandtheile anderer Farbhölzer ähnlich wie Morin unter passenden Umständen in fluorescirende Producte umgewandelt werden und ähnlich wie Morin eine Anwendung bei der Fluorescenzanalyse finden können.

An diese kurze Mittheilung der bisherigen Resultate hoffe ich möglichst bald über die nach verschiedenen Richtungen hin weiter ausgedehnten Versuche berichten zu können.

An die in der Basler Naturforschenden Gesellschaft an zwei Abenden gehaltenen Vorträge, an welche ich Versuche mit dem Magnesiumlichte und mit der Geissler'schen Röhre zur Bestätigung des Gesagten anreihte, knüpfte sich eine längere Discussion, aus welcher ich die Bemerkung des Herrn Prof. Fritz Burckhardt hervorhebe, dass schon Robert Boyle sich der einzigen damals bekannten fluorescirenden Substanz, nämlich des Aufgusses von *lignum nephriticum* zu chemischen Zwecken bedient habe, indem er als sauer die Körper ansah, durch deren Einwirkung die Fluorescenz aufhöre, als alkalisch aber die, durch deren Einwirkung die Fluorescenz wieder hergestellt werde. (Siehe Boyle, Experim. et considerat. de Coloribus. Pars III. Exper. X und besonders Corollarium Exper. X.)

Digitized by Google

III.

Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe.

Von

Richard L. Maly in Olmütz.

(Erste Abhandlung.)

(Im Ausz. aus d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Febr. 1868.)

Das Material. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen schien es mir wesentlich, als Ausgangspunkt eine Substanz zu haben, die als chemisches Individuum möglichst accreditirt ist. Eine solche ist aber nur das krystallinische orange aus Chloroformlösungen erhaltene Cholepyrrhin. Leider hat es die grössten Schwierigkeiten sich das entsprechende Rohmaterial in grösseren Mengen zu verschaffen.

Ich habe früher Menschengalle mit Chloroform geschüttelt; dieses Verfahren giebt nur eine sehr beschränkte Ausbeute, abgesehen von dem Unangenehmen des Verfahrens, dem grossen Chloroformverlust und der geringen Reinheit des Präparates.

Etwas bessere Resultate giebt die Anwendung grösserer Mengen von Gallensteinen, die mir in Quantitäten von mehreren Pfunden zu Gebote standen.

Einige von diesen Steinen waren durch alle ihre concentrischen Schichten hindurch kastanienbraun und fast vollständig aus Farbstoff oder einer Calciumverbindung davon bestehend. Diese Steine geben eine sehr lohnende Ausbeute an Cholepyrrhin, aber sind selten; sie stammen meistens von jugendlichen an acuten Krankheiten gestorbenen Individuen.

Die Ochsengallensteine stimmen alle in ihren Eigenschaften vollkommen mit den kastanien- bis eisenoxydfarbigen der Menschen überein. Unter den mir bis jetzt zugekommenen befand sich kein Cholesterinstein, wie sie beim Menschen so häufig sind, und überhaupt war ihr Gehalt an Cholesterin gering. Sie sind aber nicht besonders häufig: von dem ganzen Schlachtvieh, welches z. B. in der hiesigen (Olmützer-) Schlacht-

Digitized by Google

bank geschlagen wird, erhält man oft viele Wochen lang kein Concrement.

Die Verarbeitung der Gallensteine besteht zunächst im Auskochen mit Alkohol und Filtriren im Wasserbadtrichter. Der braune pulverige Rückstand wurde noch mit etwas Aether gewaschen und mit Essigsäure digerirt. Man wäscht durch Filtration die essigsaure Lösung mit Wasser, später mit Alkohol weg, trocknet das nun bleibende Gallensteinpulver und digerirt es mit Chloroform entweder einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder ein paar Stunden im Wasserbade nach vorhergehender Verbindung mit einem umgekehrten Kühler. Mit dem so erschöpften Rückstande wird die ganze Operation inclusive der Behandlung mit Essigsäure vortheilhaft noch ein- oder zweimal wiederholt. Das Filtrat wird abdestillirt, und der Rückstand mit Alkohol gewaschen.

Man hält gewöhnlich dafür, das Cholepyrrhin sei als Calciumverbindung in den Gallensteinen enthalten; es wird diess zum Theil richtig sein. Ich habe aber einen haselnussgrossen braunen Gallenstein gepulvert, mit heissem Alkohol vollständig ausgesüsst, und nun seinen Aschegehalt bestimmt. Dieser betrug nach dem Befeuchten des kohlefreien Glührückstandes mit Ammoniumcarbonat und darauffolgendem Erhitzen 7,70 p.C. während Cholepyrrhincalcium 16,0 p.C. hinterlassen würde.

Und ein anderer leberbrauner Ochsengallenstein gab für sich mit Chloroform behandelt ohne vorhergehendes Auswaschen mit einer Säure einen gelben Auszug, der beim Abdampfen gelbe mikroskopische nadelförmige Krystalle hinterliess, von welcher Form das Cholepyrrhin neben der gewöhnlichen (Gestalt des Durchschnittes einer biconvexen Linse) auch bisweilen namentlich am Rande eingetrockneter Tropfen vorkommt.

Cholepyrrhin *).

Das Cholepyrrhin, welches zur Analyse verwendet wurde, wurde durch Auflösen in Chloroform, Fällen mit Alkohol und

*) Das Cholepyrrhin, der orange Farbstoff der Galle, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, heisst auch noch *Biliphäin*. Ersterer Name rührt von Berzelius, letzterer von Simon her. Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. **182**, 323) nennt den Körper *Bilirubin*.

Digitized by Google

Waschen mit Alkohol und Aether weiter gereiniget. Das Waschen mit Aether bezweckt namentlich Spuren von Cholesterin, welche dem Farbstoff hartnäckig anzuhaften scheinen, wegzubringen. Die Farbe des so gereinigten Cholepyrrhins ist feurig roth-orange, oder so, wie helle Mennige.

Analyse.

I. 0,2770 Grm. aus Menschengallensteinen gaben bei der Verbrennung 0,681 Grm. $\mathrm{CO_2}$ und 0,1545 Grm. $\mathrm{H_2O}$.

II. 0,2734 Grm. Cholepyrrhin aus Ochsengallensteinen gaben 0,1532 Grm. Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen Substanz:

	I.	II.
Kohlenstoff . .	67,16	—
Wasserstoff . .	6,18	6,22

Diese Zahlen zeigen mit der Berechnung für $\mathrm{C_{16}H_{18}N_2O_3}$ und mit den analytischen Mittelzahlen von Städeler:

	Ber. für $\mathrm{C_{16}H_{18}N_2O_3}$	Mittel von Städeler (l. c.)
Kohlenstoff . .	67,13	67,13
Wasserstoff . .	6,29	6,19

eine so grosse Uebereinstimmung, dass ich dadurch über die Zusammensetzung dieses Körpers völlig versichert, nicht weiter Material zu Analysen opfern wollte.

Die äusseren Eigenschaften und die Löslichkeitsverhältnisse des Cholepyrrhins sind zum grössten Theil bekannt. Ueber letztere habe ich noch folgendes hinzuzufügen. Benzol nimmt nur wenig auf, eben so lösen die Hydrocarbüre des Petroleums nur unbedeutende Mengen, und sind daher nicht als Ersatz für Chloroform verwendbar. In heissem Amylalkohol löst sich etwas mehr, eben so in fettem Oel und Glycerin. Seifenlösung färbt sich eben noch etwas gelb; Hühnereiweiss und Speichel lösen keine Spur.

Ammoniak und die ätzenden Alkalien lösen das Cholepyrrhin mit braunrother Farbe. Bei Anwendung der letzteren schien mir früher*) eine Entwicklung von Ammoniak statt zu finden. Dieser Irrthum wurde aber durch eine nicht ganz reine

*) Vorläufige Mittheilung über die Gallenfarbstoffe; dies. Journ. **103**, 254.

Digitized by Google

aus Menschengalle erhaltene Substanz hervorgerufen. Den damals daraus gezogenen Schluss nehme ich daher zurück. Gegenwärtig nach viel weitläufigeren Beobachtungen bin ich vielmehr zu der weiter unten durch Belege begründeten Ueberzeugung gelangt, dass bei dem Uebergange von Cholepyrrhin in Biliverdin kein Ammoniak sich abspaltet, und dass in letzterem Körper gleichwie in ersterem noch dieselbe atomistische Menge Stickstoff enthalten ist.

Von dem Verhalten des Cholepyrrhins zu Reagentien ist die Einwirkung von Brom, auf die ich später zurückkomme, die interessanteste. Jod verhält sich dem Brom ähnlich. Freies Chlor wirkt rasch zersetzend; leitet man von diesem Gas in eine chloroformige Cholepyrrhinlösung, so genügen schon ein paar Blasen diese zu entfärben.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Cholepyrrhin erst mit derselben rothbraunen Farbe wie in Laugen; nach einiger Zeit wird diese missfarbig, schmutzig dunkelbraungrün. Giesst man die noch rothbraune Lösung in Wasser, so wird alles in dunkelbraunen Flocken ausgefällt, die sich von der farblosen Lösung leicht abfiltriren lassen. Dieser Niederschlag ist nicht mehr Cholepyrrhin, er giebt in Alkohol sehr leicht eine Lösung, die grünbraun ist, bei durchgehendem Lichte aber granatroth. Ammoniak und Kali verändern die Farbe der Lösung nicht wesentlich; auch zeigt sie die Gallenfarbstoffprobe nicht mehr, oder doch nur den Rest davon, indem man an der Grenzschichte der Salpetersäure blos ein Roth bemerkt, das nach unten in gelb übergeht, aber kein grün, blau oder violett.

Cholepyrrhin mit etwas Natronkalk erhitzt giebt neben Ammoniak theerige Körper mit entschiedenem Anilingeruch, jedoch konnte die Anwesenheit dieser Base nicht constatirt werden.

Ueber die Einwirkung von Säuren berichte ich beim Biliverdin.

Biliverdin.

Wir nennen seit Berzelius den grünen Farbstoff der Galle Biliverdin. Ob es mehr als einen grünen Farbstoff giebt,

Digitized by Google

ist nicht ausgemacht, wird aber bei allen vorliegenden Beobachtungen durch nichts wahrscheinlich gemacht. Städeler*) unterscheidet vom Biliverdin einen von ihm Biliprasin benannten Körper, aber dieser Körper ist, wie man beim Lesen von Städeler's Abhandlung finden wird, nicht genügend charakterisirt, und namentlich Biliverdin nur durch eine etwas andere Färbung in alkalischer Lösung unterschieden. Städeler sagt, die Lösung des Biliverdins in Alkalien sei grün, die des Biliprasins braun, während sich beide einem Säurezusatz gegenüber ganz gleich verhalten, nämlich einen grünen flockigen Niederschlag geben. Ich habe bei sehr zahlreichen Versuchen nie eine rein grüne alkalische Biliverdinlösung erhalten, sie war immer braungrün, selbst wenn sie aus dem reinsten Cholepyrrhin dargestellt war. Die Existenz des Biliprasins, welche auf diese eine Farbennuance bei so leicht die Farbe verändernden Körpern begründet ist, scheint mir vorläufig mit grösster Vorsicht aufzunehmen.

Das Biliverdin, von welchem in Folgendem die Rede ist, wurde immer aus krystallisirten Cholepyrrhin gewonnen. Ich habe dabei gefunden, dass es drei Reihen von Reagentien giebt, unter deren Einfluss Cholepyrrhin in Biliverdin übergeht; sie sind:

1) Säuren;
2) Alkalien;
3) Brom und Jod.

Schon vor drei Jahren habe ich angegeben**), dass eine Mischung von Chloroform und Eisessig, welche das Cholepyrrhin löst, dasselbe beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade vollständig in Biliverdin umwandelt, das dabei gelöst bleibt. Die Farbenveränderungen sind bei dieser Reaction so vollständig rein, wie bei kaum einer anderen Einwirkung. Die Bildung des Biliverdins in diesen Röhren, welche zur Hälfte etwa mit dem Flüssigkeitsgemisch erfüllt waren, und in deren übrigem Raum die Luft zum grössten Theil durch den Dampf der Flüssigkeit verdrängt sein musste, schien mir, wie ich schon früher (l. c.) andeutete, nicht der herkömmlichen

*) L. c.
**) L. c.

Digitized by Google

Auffassung zu entsprechen, dass das Biliverdin ein Oxydationsproduct des Cholepyrrhins sei. Auch andere Säuren, z. B. Salzsäure geben mit Cholepyrrhin erhitzt zur Bildung von grünem Farbstoff Anlass; nur läuft diese Einwirkung bei weitem nicht so schön und elegant ab, weil die Salzsäure ein wenig brauchbares Lösungsmittel für das sich bildende Biliverdin ist. Die grünende Wirkung des sauren Magensaftes auf galligen Vomitus ist ebenfalls bekannt. Ob diese Ergrünung nun doch auf einer Oxydation mittelst des Luftsauerstoffs, bedingt durch den Säureeinfluss beruhe, dachte ich durch die Einwirkung der schwefligen Säure zu constatiren, denn bei Gegenwart dieser Säure konnte von einer Oxydation eines zweiten Körpers keine Rede sein. Der Versuch zeigte, dass die Biliverdinbildung hiebei vollständig ausbleibt. Cholepyrrhin mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Schwefligsäureanhydrid für sich oder in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt, gab keine Spur einer Ergrünung; das was sich im Alkohol vom Cholepyrrhin löste, war rein goldgelb.

Nach diesem konnte also die Biliverdinbildung doch noch einen Oxydationsprocess involviren, zu welchem bei den verhältnissmässig kleinen Mengen angewandter Substanz der Luftsauerstoff genügte.

Positivere Resultate habe ich bei Anwendung von Alkalien erhalten.

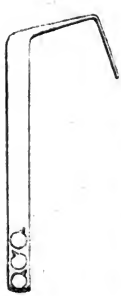
1) Cholepyrrhin wurde in verdünnter Natronlösung gelöst, ein Theil davon in einem Cylinder mit Quecksilber abgesperrt, der andere in einer Schaale locker bedeckt stehen gelassen. Nach wenigen Tagen war letzterer braungrün, und gab mit Salzsäure grüne Biliverdinflocken. Der erstere abgesperrte Theil hatte seine rothbraune Farbe noch nach einem Monat. Nun liess ich in die Kugel des Glascylinders eine Sauerstoffblase aufsteigen: sie wurde langsam aber vollständig absorbirt, eben so eine zweite und dritte unter Ergrünung der Flüssigkeit.

2) Eine eben solche Lösung in schwacher Natronlauge wurde in ein U-förmiges an dem einen Schenkel zugeschmolzenes Glasrohr gebracht, und dieses durch Neigen vollständig

Digitized by Google

erfüllt. Hier war demnach nur das eine Ende der U-förmigen Flüssigkeitssäule der Luft ausgesetzt, und wenn der Luftsauerstoff das oxydirende Moment ist, so musste das Ergrünen am offenen Schenkel beginnen, und von da aus durch den Bug sich nach dem zweiten fortpflanzen. Und so war es auch der Fall, nur war natürlich die Farbenveränderung, nachdem sie einmal begonnen hatte, sehr langsam abwärts schreitend.

3) In ein starkes weites Glasrohr brachte ich trocknes Cholepyrrhin, dazu einige dünnwandige mit verdünnter Natronlauge erfüllte Glaskugeln. Das Rohr wurde, wie die Zeichnung zeigt, mit einem capillaren Schnabel versehen und durch Eintauchen in Wasser auf eine bestimmte Temperatur (23,1 °C.) gebracht. Nun wurde die Spitze mit dem Löthrohr rasch zugeschmolzen und die Kugeln zerschellt. Nachdem nach ein paar Tagen die Flüssigkeit grünbraun geworden war, wurde das Rohr wieder in Wasser von 23,1° C. getaucht und die Spitze unter Wasser abgebrochen. Es füllte sich dabei das Capillarrohr und stürtzte noch Wasser in das Innere des Rohrs.



Ich habe diese einfachen Versuche desshalb so ausführlich mitgetheilt, weil man bei der Biliverdinbildung oft kaum begreifen kann, woher der nöthige Sauerstoff kommt. Die Erklärung wird wohl darin zu suchen sein, dass man bei der Kostbarkeit der Substanz immer nur mit recht kleinen Quantitäten arbeitet, und bei dem so bedeutenden Färbevermögen der Gallenfarbstoffe die Erscheinung eine sehr auffallende wird. Auch erinnere ich mich jetzt daran, dass mir, als ich einmal mit grosser Sorgfalt mir eine grössere Quantität Biliverdin aus Cholepyrrhin mittelst Eisessigs in zugeschmolzenen Röhren verschaffen wollte, diess vollständig misslang. Es war eben der Sauerstoff der noch in den Röhren war, viel zu gering, um die Umwandlung hervorzubringen, die bei kleiner Substanzmenge und etwa halber Röhrenfüllung so elegant gelingt.

Demnach betrachte ich die Frage von der Sauerstoffaufnahme als erledigt; die Eigenthümlichkeit den Luftsauerstoff

Digitized by Google

zu absorbiren und chemisch zu binden hat, wie wir wissen, gar nichts seltsames; Indigweiss, Gallussäure und Pyrogallussäure in alkalischer Lösung verhalten sich eben so wie Cholepyrrhin.

Ich habe erwähnt, dass es ausser Säuren und Basen noch eine dritte Reihe von Körpern giebt, welche Biliverdin aus Cholepyrrhin erzeugen; es sind diess die Haloide Brom und Jod. Namentlich überraschend schön ist die Umwandlung mittelst Brom. Bringt man Cholepyrrhin unter eine Glasglocke, in der sich mit feuchter Luft gemischter Bromdampf befindet, so färbt es sich bald dunkel, und wird nicht mehr von Chloroform, aber von Weingeist mit rein grüner Farbe gelöst. Da aber dabei die Bromwirkung leicht etwas zu weit geht, so kann man den Versuch viel vortheilhafter in folgender Weise anstellen. Man versetzt eine gelbe chloroformige Cholepyrrhinlösung mit einer recht verdünnten alkoholischen Lösung von Brom. Schon die ersten Tropfen machen die Flüssigkeit dunkel saftgrün, und es lässt sich sehr leicht bei weiterem vorsichtigen Bromzusatz der Punkt treffen, bei dem die ganze Flüssigkeit ein reines prachtvoll feuriges Grün zeigt*). In diesem Momente ist alles Cholepyrrhin in Biliverdin übergegangen, und die Flüssigkeit kann wochenlang stehen, ohne sich zu verändern.

Es ist leicht, die Ursache der Oxydation hier zu erkennen, da wir ja wissen, dass die Einwirkung der Haloide bei Gegenwart einer oxydirbaren Substanz und Wasser (hier aus dem immer etwas feuchten Chloroform und dem zugesetzten Weingeist stammend) auf einen Oxydationsprocess hinausläuft. Das was der atmosphärische Sauerstoff so langsam vollbringt, erreicht der sich in stat. nasc. befindliche in wenigen Secunden.

Die rasche Oxydationswirkung des nascirenden Sauerstoffs kann man noch auf eine andere Weise darthun. Rührt man in eine frisch bereitete alkalische rothbraune Cholepyrrhinlösung behutsam etwas Bleisuperoxyd, so nimmt die Flüssigkeit bevor zwei Minuten verstreichen, jenen grünbraunen

*) In diesem Gemenge von Chloroform mit nur wenig Alkohol bleibt das Biliverdin gelöst.

Digitized by Google

Farbenton an, der bei Stehen an der Luft ohne Zusatz von Bleisuperoxyd erst nach 3 bis 4 oder 5 Tagen eintritt; versetzt man mit ein wenig Salzsäure und viel Weingeist, so hat man eine Biliverdinlösung. Auf diese Weise lässt sich die zeitraubende Ergrünung an der Luft sehr abkürzen.

Platinschwamm reducirt die Biliverdinbildung von einigen Tagen auf einige Stunden; hat man die rothbraune Lösung in einer flachen Schale, so sieht man vom hineingeworfenen Platinschwamm aus die Farbenumwandlungen vor sich gehen.

Uebermangansaures Kali giebt sogleich weitergehende Oxydationsproducte.

Die *Darstellung* des Biliverdins kann nach dem Vorhergehenden verschiedene Wege einschlagen. 1) Entweder man erhitzt die chloroformige Cholepyrrhinlösung mit Eisessig in zugeschmolzenen Röhren, und wäscht mit Wasser die Essigsäure weg; oder 2) man lässt die alkalischen Lösungen einige Tage an der Luft stehen, fällt mit Salzsäure und wäscht mit Wasser aus. Immer wurde zur weiteren Reinigung das Biliverdin in wenig starkem oder absolutem kalten Alkohol gelöst, von dabei etwa bleibenden braunen Flocken filtrirt, und mit Wasser vollständig ausgefällt. Der nun erhaltene flockige schwarzgrüne Niederschlag wurde noch mit Wasser, zuletzt mit Aether gewaschen.

3) Die oben erwähnte Einwirkung des Bleisuperoxyd's so wie die des Broms lassen sich noch zweckmässiger zur Darstellung des Biliverdins ausbeuten. Man rührt in die kalische Lösung des Cholepyrrhins langsam Bleisuperoxyd ein, bis eine Probe mit Säuren eine rein grüne Fällung giebt, übersättigt dann das Ganze *schwach* mit Essigsäure, wobei unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit Biliverdinblei niederfällt, das man abfiltrirt. Es wird dann gewaschen bis das Filtrat bleifrei ist, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol zerlegt, filtrirt und durch Wasser ausgefällt.

Das reine Biliverdin ist ein schwarzer glänzender, gepulvert schwarzgrüner Körper. Es ist geschmack- und geruchlos, und benetzt sich schwer mit Wasser. Bei 100° getrocknet giebt es etwas hygroskopische Feuchtigkeit ab, bleibt bei

Digitized by Google

dieser Temperatur dann unverändert an Gewicht, ist aber so getrocknet sehr hygroskopisch.

Das reinste getrocknete Biliverdin löst sich in Alkohol nicht mit feurig grüner, sondern mit mehr saftgrüner Farbe. So wie aber dieser Lösung nur eine Spur einer Säure (Salz-, Schwefel-, Essigsäure) zugefügt wird, so wird sie prächtig rein grün.

Die alkoholische Biliverdinlösung giebt nach Zusatz von ein wenig Ammoniak mit Chlorcalcium einen dunkelgrünen in Wasser nicht löslichen Niederschlag; mit Silbernitrat eine flockige dunkelbraune Fällung unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Dieses *Biliverdinsilber* löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Ammoniak mit dunkelkastanienbrauner Farbe. Das auf ähnliche Weise mittelst Bleizucker dargestellte *Biliverdinblei* ist braungrün flockig.

Mit concentrirter Schwefelsäure verrieben löst sich das Biliverdin mit grüner Farbe, und wird von Wasser unverändert daraus in grünen in Alkohol löslichen Flocken ausgefällt.

In kohlensauren und ätzenden Alkalien löst es sich mit saftgrüner oder braungrüner Farbe. Es wird nur in unbedeutender Menge von Aether aufgenommen, und nicht von Chloroform, löst sich aber sehr leicht, sobald dem Chloroform nur einige Tropfen Alkohol zugesetzt werden. Es löst sich ferner in Eisessig, in einem Gemenge desselben mit Chloroform und auch in gewöhnlicher starker Essigsäure, in diesen Flüssigkeiten mit besonders schöner Farbe.

Das Biliverdin ist nicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Amylalkohol und Jodäthyl, wohl aber leicht in beiden letzteren, wenn diesen ein wenig Aethylalkohol zugefügt wurde.

Methylalkohol löst das Biliverdin so leicht wie der gewöhnliche Alkohol.

Analyse.

I. 0,2400 Grm. Biliverdin gaben 0,561 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

II. 0,2905 Grm. Substanz einer anderen Darstellung gaben 0,1585 Grm. Wasser.

Digitized by Google

III. 0,3356 Grm. Substanz einer dritten Darstellung gaben mit Natronkalk geglüht etc. 0,204 Grm. Platin.

IV. 0,3465 Grm. einer vierten Darstellung gaben eine 0,210 Grm. Platin hinterlassende Menge Platinsalmiak.

Diesen Resultaten entsprechen nach Abzug von circa 2 p.C. Asche bei III und IV (die Substanz von I und II war aschefrei) folgende Procentzahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff .	63,74	—	—	—
Wasserstoff .	5,97	6,05	—	—
Stickstoff . .	—	—	8,77	8,74

Würde das Cholepyrrhin wenn es in Biliverdin übergeht, ein Atom Sauerstoff (16 Gewth.) aufnehmen:

$$C_{16}H_{18}N_2O_3 + O = C_{16}H_{18}N_2O_4,$$

so wäre die Formel des Biliverdins $C_{16}H_{18}N_2O_4$ und dieser entspricht die Berechnung:

Kohlenstoff	63,58
Wasserstoff	5,96
Stickstoff	9,26
Sauerstoff	21,19

welche mit den gefundenen Zahlen nur ein wenig im Stickstoffgehalt abweicht.

Nähme das Cholepyrrhin, wie Städeler angiebt, auch noch ein Molekül Wasser auf:

$$C_{16}H_{18}N_2O_3 + O + H_2O = C_{16}H_{20}N_2O_5,$$

so würde der Kohlenstoffgehalt im Biliverdin bis auf 60,00 p.C. sinken. Ich glaube daher die erstere Formel für die richtige halten zu müssen. Die vollständige Erschöpfung meines Materiales, durch welche der Abschluss dieser ersten Abhandlung veranlasst ist, hindert mich vorläufig an einer letzten, noch nothwendigen Controlanalyse des Biliverdins.

Absorptionsspectra der Gallenfarbstoffe.

Eine chloroformige Cholepyrrhinlösung vor den Spalt eines Spectralapparates gebracht, löscht das ganze Blau und Violett aus, bis etwa zur Linie 70 nach der Bunsen'schen Scala. Sehr verdünnte eben noch gelbe Lösungen nehmen noch das Violett hinweg.

Lösungen von Cholepyrrhin in wässerigem Ammoniak

Digitized by Google

verhalten sich ähnlich. Sind sie so gefärbt wie etwa eine concentrirte Lösung von saurem chromsauren Kalium, so erscheint das Sehfeld vom violetten Ende bis nahe an die Natriumlinie (50) vollständig schwarz, und ziemlich scharf abgegrenzt; wird die Lösung verdünnt, so erscheint allmählich gelb und grün, aber etwas verwischt. Selbst Lösungen, die so verdünnt sind, dass sie bei Lampenlicht fast farblos erscheinen, also bei der färbenden Kraft des Cholepyrrhins in ammoniakalischen Lösungen*) kaum mehr wägbare Spuren enthalten, löschen noch einen guten Theil von Violett aus.

Biliverdin in alkoholischer Lösung zeigt Absorptionen nach beiden Enden des Spectrums. In stark gefärbten Schichten geht nur grünes Licht hindurch, in etwas verdünnteren erscheint zunächst gelb, orange und ein Theil des Roth, später blau und violett; das alleräusserste Roth wird noch von sehr verdünnten Lösungen hinweg genommen.

Die weiteren Oxydationsproducte des Cholepyrrhins.

Nachdem erwiesen ist, dass das Biliverdin ein Oxyd des Cholepyrrhins, und zwar das niederst mögliche ist, da es nur ein Atom Sauerstoff aufgenommen hat, war es wahrscheinlich, dass alle die verschiedenfarbigen Körper, die bei der gewöhnlichen Gallenfarbprobe auftretend, die mehrfarbigen Ringe zeigen, weitere Oxyde darstellen, und dass diese auf Kosten der Salpetersäure als einem leicht sauerstoffabgebenden Körper entstehen, während die Wirkung der übrigen Säuren bei der Biliverdinbildung stehen bleibt.

Es war desshalb zunächst von Wichtigkeit die Producte der verschiedenen Stadien der Einwirkung fest zu halten, und in grösserer Menge darzustellen. Eine lange Versuchsreihe, die aber noch nicht abgeschlossen ist, habe ich mit salpetriger Säure angestellt. Leitet man dieses Gas, aus Arsenigsäureanhydrid + Salpetersäure entwickelt, in Alkohol, in welchem Cholepyrrhin aufgeschwemmt ist, so erhält man nacheinander eine dunkelgrüne, blaue, violette und rothe Flüssigkeit, die schliesslich einen sich nicht mehr verändernden hellweinrothen Ton annimmt.

*) Städeler, l. c.

Digitized by Google

Wird diese weinrothe Flüssigkeit mit Wasser in Ueberschuss versetzt, so fällt ein hell eisenoxydfarbiger flockiger Körper nieder, der immer dieselben Eigenschaften zeigt, aber nicht krystallisirt, und daher keine Garantie für seine Reinheit bietet. Ohne jetzt näher auf ihn einzugehen, will ich nur erwähnen, dass er in der That sehr viel sauerstoffreicher ist, als Cholepyrrhin oder Biliverdin, während Kohlenstoff und Wasserstoff zurücktreten. Folgende Zahlen zeigen dieses:

	Sauerstoff	Kohlenstoff
Cholepyrrhin enthält	16,79 p.C.	67,13 p.C.
Biliverdin „	21,19 „	63,58 „
Neuer Körper „	30,39 „	55,23 „

Mag nun dieser neue Körper nicht völlig rein erhalten worden sein, so viel zeigt seine Analyse sicher, dass die Oxydation noch weit über die Bildung des Biliverdins hinaus fortschreitet.

Die einzelnen farbigen Flüssigkeiten bringt man bei der erwähnten Behandlung mit salpetriger Säure zuweilen ganz rein zu Stande, aber es lässt sich die Einwirkung derselben schwer regeln, da die salpetrige Säure auch nach beendigtem Einleiten noch fortwirkt.

Später habe ich ein Mittel gefunden, das in besonders glatter Reaction und genau zu bestimmender Wirkung alle diese einzelnen Stadien festzuhalten vermag. Es ist diess das Brom, von dem schon erwähnt wurde die Bildung des ersten Oxydationsproductes des Biliverdins. Fährt man mit dem Zusatz der verdünnten alkoholischen Bromlösung fort, so wird die Flüssigkeit prachtvoll dunkelblau, und bleibt wochenlang unverändert. Noch mehr Brom macht die Flüssigkeit durch ein schmutzigeres Violett hindurch rein dunkelroth, endlich hell weinroth.

Die Reihenfolge dieser Farben ist demnach dieselbe, wie sie bei Einwirkung der Salpetersäure von oben herab sich einstellt, und wie bei der salpetrigen Säure.

(Die oben erwähnte chloroformige dunkelblaue Flüssigkeit mit einer Chloroformlösung von Cholepyrrhin versetzt, simulirt die rein grüne Farbe von Biliverdin, von dem sie doch nichts enthält. Lässt man sie verdampfen, so sieht man in der

Digitized by Google

Schale abwechselnd blaue und gelbe Ringe, und Alkohol zieht den blauen Körper allein aus, unter Zurücklassung des Cholepyrrhins.)

Es kann sonach kein Zweifel sein, dass die bei der Gallenfarbprobe sich bildenden Körper weitere Oxyde des Cholepyrrhins darstellen, die zwischen Biliverdin und dem Körper der weinrothen Lösung mit 30 p.C. Sauerstoff stehend, mit diesen eine *mehrgliedrige an Sauerstoff zunehmende Reihe* bilden. Jedenfalls existiren noch ein blauer und rother Körper und das hellbraune Endproduct, während der violette wahrscheinlich ein Gemenge des rothen und blauen ist.

Nachdem im Brom ein Mittel zu ihrer Fixirung und Reindarstellung gefunden ist, werde ich in dieser Richtung meine Versuche zu erweitern suchen.

IV.

Ueber das Akazga.

Dieses in Westafrika zu Gottesgerichtsurtheilen benutzte Gift, von dem zuerst du Chaillu und Winwood Reade sprechen und Pecholier und St. Pierre die giftige Wirkung geprüft haben, erhielt Th. R. Fraser (Chem. News. 1867, No. 411, p. 203) in genügender Menge zur Untersuchung von dem Rev. Buchnell in Baraka. Dieser und Dr. Nassau in Bonita lieferten auch interessante Nachrichten über seine Anwendung.

Das Gift ist in Afrika unter dem Namen Akazga (nkazga = verderben), Bonedon, Ikaja und Quai bekannt und findet in einem grossen District nördlich und südlich vom Aequator an der Westküste und viele Meilen ins Land hinein Anwendung. Man schätzt die Anzahl der damit jährlich vergifteten Menschen auf mehrere Tausend, wovon 50 p.C. Todesfälle.

Das Akazga kam an in zusammengebundenen langen, dünnen und krummen Stengeln, meist mit daransitzenden Wurzeln, bisweilen mit blättertragenden Zweigen, selten als ganz complette Pflanze. Die Länge betrug zwischen 4 und 8 Fuss,

Digitized by Google

die Rinde war gelblich orange, hie und da hellroth, häufig mit einer grauen Auswitterung bedeckt, und hängt fest am Stamm, liess sich aber nach mehrtägigem gelinden Erwärmen leicht ablösen; inwendig sieht sie hellbraun aus. Zwischen Rinde und Stamm fanden sich bei einigen Exemplaren eine reiche Zahl kleiner glänzender Krystalle, die nicht näher untersucht wurden. Die Blätter sind gegenständig, eiförmig zugespitzt, die Spitze besteht häufig aus einer mehr als zolllangen linearen Verlängerung. Die Pflanze scheint zu den Loganiaceen zu gehören, aber zu sicherer Bestimmung reichte das Material nicht aus.

Mittelst 85procentigen kochenden Weingeistes liess sich aus der Rinde 15 p.C. Extract gewinnen, welches einen bittern nicht anhaltenden Geschmack besass, und das wirksame Princip enthielt. Letzteres versuchte der Vf. in folgender Art zu gewinnen: das Extract wurde mit sehr verdünnter Weinsäurelösung behandelt, die dabei resultirende gelbbraune saure Lösung mit Aether mehrmals nach einander geschüttelt, um Farbstoff zu entfernen, und dann mit kohlensaurem Natron versetzt, so lange ein flockiger Niederschlag fiel. Dann schüttelte man mit Aether, zog diesen ab, schüttelte ihn 3mal mit Wasser und goss ihn in eine verdünnte Weinsäurelösung. So oft die Berührung beider stattfand, entstand Trübung und bei nochmaligem Schütteln Klärung; man zieht daher mit Aether aus, so lange dieser sich mit Weinsäure noch trübt. Nachdem nun diese Lösung mässig erwärmt und aller Aether vertrieben ist, fällt man sie wieder mit kohlensaurem Natron und erhält einen dicken flockigen farblosen Niederschlag, den man auf dem Filter abwäscht und im Vacuo trocknet.

Die auf diese Weise gewonnene farblose und amorphe Substanz ist das Akazga-Gift, welches die Eigenschaft eines Alkaloids besitzt. Die Ausbeute daran beträgt circa 2 p.C. vom Gewicht der Rinde.

Es löst sich in etwa 60 Th. kaltem absoluten Alkohol, in 16 Th. Weingeist von 85 p.C., in 120 Th. wasserfreiem Aether und in 13000 Th. Wasser von + 15° C., sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und in Aether von 0,735 spec. Gew. Aus langsam verdampfendem Weingeist kann es

Digitized by Google

in kleinen Prismen gewonnen werden. Die Analyse des Platinsalzes und der Verbindung mit Chlorwasserstoff führten zu der Aequivalentzahl 290, resp. 293.

Erhitzt wird das Akazga gelb, dann schmilzt es, giebt stechende unangenehm riechende Dämpfe aus und verkohlt schliesslich, hinterlässt aber verbrannt keine Asche. Seine Lösungen reagiren alkalisch und neutralisiren die Säuren, die Salze schmecken vorübergehend sehr bitter. Concentrirte Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure färben es braun, verdünnte Säuren geben gelbliche Lösungen. Aus diesen wird es gefällt durch Aetznatron, einfach und zweifach kohlensaures Natron und Kali, Jodkalium, Rhodankalium, Ferrocyankalium, chromsaures Kali, Zinnchlorür, phosphorsaures Natron, Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure, Gallussäure, Jodlösung und andere Substanzen, aber immer amorph. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weisser in der Hitze löslicher und beim Erkalten sich wieder ausscheidender Niederschlag. Chlor bringt einen weissen in Ammoniak unlöslichen Niederschlag hervor. Gegen Schwefelsäure und Kalibichromat verhält es sich wie Strychnin.

Der alkoholische Akazga-Auszug wirkt physiologisch wie der von *nux vomica* und ebenso das daraus dargestellte oben beschriebene Alkaloid.

Wenn die Akazga-Pflanze wirklich zu den Loganiaceen gehört, dann würden in dieser Familie bis jetzt 4 giftige Alkaloide bekannt sein: das Strychnin, Brucin, Igasurin und Akazgin, vorausgesetzt, dass die beiden letzteren bestimmte Individuen sind.

V.

Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{n+2}.

Darüber theilt C. Schorlemmer Folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **144**, 184).

Diisopropyl, C_6H_{14}. Wenn Isopropyljodid in reinem Aether mit Natrium behandelt wird, so tritt bald Wärme- und Gasentwickelung ein und es gehen wesentlich Propylengas (von

Digitized by Google

Brom absorbirbar) und ein von Brom nicht absorbirbarer Kohlenwasserstoff (wahrscheinlich Propylwasserstoff) fort, während eine Flüssigkeit hinterbleibt, die zwischen 50—70° C. übergeht. Diese besteht hauptsächlich aus Diisopropyl, vermischt mit Aether und Isopropyljodid. Man entfernt letztere durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, rectificirt und behandelt das Destillat mit Schwefel-Salpetersäure, so lange noch Jod frei wird, wäscht dann, trocknet die Flüssigkeit und rectificirt sie über Kalium. Das so gewonnene Diisopropyl ist farblos, beweglich, von schwach ätherischem Geruch wie Hexylwasserstoff, von 0,6769 spec. Gew. bei 10° und 58° Siedepunkt. Es ist verschieden von allen ihm isomeren Kohlenwasserstoffen und kann durch die Formel $C_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\\\overline{CH_3}\\CH_3\\H\end{cases}$ d. h. Tetramethyläthan ausgedrückt werden.

Durch Behandlung mit Chlor in der Kälte geht das Diisopropyl in eine farblose Flüssigkeit von 122° Siedepunkt, dem Geruch des Hexylchlorids, dem spec. Gew. = 0, 8943 bei 14° und der Zusammensetzung $C_6H_{13}Cl$ über.

Wenn Jod in Diisopropyl gelöst und Chlor eingeleitet wird, entsteht nichts von dem vorigen Chlorid, sondern wesentlich das Bichlorid, welches ein fester Körper ist und von Nebenproducten durch Destillation mit Wasser getrennt werden kann. Es geht mit Wasserdämpfen über. Auch kann man es durch starke Abkühlung aus seinen Nebenproducten auskrystallisiren. Es bildet kleine farblose Krystalle $C_6H_{12}Cl_2$ von Kamphergeruch, leicht in Alkohol und Aether löslich, ohne zu schmelzen sublimirbar, in geschlossener Röhre bei 160° schmelzbar, bei gewöhnlicher Temperatur schnell flüchtig.

Mit Kalibichromat und Schwefelsäure verwandelt es sich in Kohlensäure und Essigsäure.

Amyl-Isopropyl, C_8H_{18}. Wenn ein mit Aether versetztes Gemisch von Amyljodid und Isopropyljodid mit Natrium behandelt wird, so erhält man unter heftiger Einwirkung Pro-

Digitized by Google

pylen, Propylwasserstoff (?), Diisopropyl, Diamyl und Amyl-Isopropyl. Um letzteres rein zu erhalten, wird die vom Jodnatrium abdestillirte Flüssigkeit so lange mit Natrium erhitzt, als dieses noch angreift, dann fractionirt und der bei 100—120° übergegangene Antheil mit Schwefel-Salpetersäure behandelt und zuletzt über Natrium rectificirt.

Das Amyl-Isopropyl ist farblos, leicht beweglich, schwach riechend, von 0,698 spec. Gew. bei 16,5° und 109°—110° Siedepunkt. Seine Zusammensetzung kann durch die Formel $C\begin{cases} H \\ CH_3 \\ CH_3 \\ C_5H_{11} \end{cases}$ ausgedrückt werden, d. h. Dimethylamylmethan. Siedepunkt und spec. Gew. sind ganz gleich denen des Dibutyls, und beide scheinen identisch zu sein; diess stimmt auch mit Erlenmeyer's Ansicht überein, wonach der Gährungsbutylalkohol = Methylalkohol, in dem 1 At. Wasserstoff durch Isopropyl ersetzt ist, Gährungsamylalkohol aber = Aethylalkohol, in welchem 1 At. Wasserstoff seines Methyls durch Isopropyl ersetzt ist.

Durch Chlor entsteht aus Amylisopropyl eine farblose, nach Orangen riechende Flüssigkeit $C_8H_{17}Cl$ von 165° Siedepunkt und 0,8834 spec. Gew. bei 10,5°. Sie ähnelt sehr ihrem isomeren Caprylchlorid.

Mit Jod und Chlor gleichzeitig behandelt, liefert das Amylisopropyl ein Gemenge, aus welchem keine bestimmte Verbindung abscheidbar ist. Das zwischen 170 und 180° Uebergehende ist wesentlich das vorige Chlorid, wahrscheinlich mit Isomeren gemengt.

Gegen Kalibichromat verhält es sich wie das Diisopropyl.

Um Vergleichungspunkte zu gewinnen, hat der Vf. die Kohlenwasserstoffe der Grubengasreihe mit Oxydationsmitteln behandelt, in der Erwartung charakteristische Producte zu bekommen. Der Hexylwasserstoff zerfiel mit Chromsäure in Kohlensäure, Essigsäure und Wasser, mit Uebermangansäure oder Braunstein und Schwefelsäure in Kohlensäure und Was-

Digitized by Google

ser, dagegen lieferte er mit Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) eine krystallisirbare Säure, aber in beiden Fällen war die Ausbeute für genauere Untersuchung zu spärlich.

VI.

Ueber das Thionessal.

Die Angabe Laurent's, dass bei Zersetzung des Schwefelbenzens in der Hitze Schwefelwasserstoff, Stilben, Thionessal und Schwefelkohlenstoff sich bilden, bestreitet Dr. Fleischer in Rücksicht auf die letzte Substanz, und diess ist von Wichtigkeit, weil die Zersetzungsgleichung eine andere werden muss und dadurch Laurent's Formel des Thionessals unwahrscheinlich wird. Der Vf. vertauscht daher dieselbe $C_{26}H_{18}S$ mit der $C_{28}H_{20}S$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. **144**, 192).

Bekanntlich erhielt Märker (dies. Journ. **98**, 108) aus dem Benzylsulfür unter andern Thionessal und der Vf. benutzte dasselbe Material. Er destillirte zuerst mit einfachem Brenner, wobei zuerst Toluol und Benzylsulfhydrat übergingen und das Stilben (Toluylen) im Retortenhals erstarrte. Dann zerschlug er die Retorte, vertheilte ihren Inhalt in mehrere kleine Retorten und erhitzte diese mit dreifachem Brenner, wobei Tolallylsulfür und Thionessal übergingen. Man zieht das Destillat mit Aether aus, welcher das erstere löst, und behandelt den Rückstand mit viel siedendem absoluten Alkohol. Aus diesem krystallisirt beim Erkalten das Thionessal heraus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Die Mutterlauge enthält noch Tolallylsulfür.

Die langen weissen Nadeln des Thionessals schmelzen bei 180° und verbrennen sehr schwer, sie werden von schmelzendem Kalihydrat oder durch Natrium nicht verändert. Die Zusammensetzung ist $C_{28}H_{20}S$.

	Ber.	Fleischer		Laurent	Märker	
C	86,6	86,7	86,7	86,35	86,1	85,9
H	5,2	5,2	5,4	4,9	5,3	5,2
S	8,2	—	—	8,8	—	8,8

Digitized by Google

Brom bei Anwesenheit von Wasser verwandelt das Thionessal in dreifach gebromtes $C_{28}H_{17}Br_3S$, welches in Weingeist und Aether unlöslich, aus heissem Petroleum in harten kleinen Krystallen von 265 — 270° Schmelzpunkt anschiesst. Durch Behandlung mit Brom geht diese Verbindung in Tetrabromthionessal über, welches durch weitere Einwirkung von Brom und Wasser in eine feste Bromverbindung, Schwefelsäure und ein öliges Product zerfällt.

Durch chlorsaures Kali und Salzsäure verwandelt sich Thionessal in ein unlösliches Pulver, $C_{14}H_{10}O$, und Schwefelsäure, so dass im Filtrat keine organische Substanz mehr sich vorfindet. Die Verbindung $C_{14}H_{10}O$ bildet aus heissem Benzol abgeschieden kurze weisse glänzende Nadeln von 214° Schmelzpunkt, schwer in Weingeist, leichter in Aether und Benzol löslich.

Durch Phosphorchlorid erhielt man aus Thionessal ein gelbes mit Krystallen durchsetztes Oel, welches mit Wasser erstarrt und mit Natronlauge Schwefelwasserstoff entwickelt. Nachdem dieses vorbei ist, kann man noch Wasser mit Aether-Weingeist, durch Aether eine in Nadeln krystallisirende Verbindung ausziehen, die bei 130 — 132° schmilzt und aus n. C_7H_5Cl besteht. Die Zerlegung ist so anschaulich zu machen:

$$C_{28}H_{20}S + 2PCl_5 = (C_7H_5Cl)_4 + PSCl_3 + PCl_3.$$

Mittelst rauchender Salpetersäure geht Thionessal zuerst in ein Nitroproduct $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$, dann in $C_{14}H_{10}(NO_2)O_3$ und zuletzt in Nitrodracylsäure über, wobei aller Schwefel als Säure austritt.

Nitrothionessal $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$. Es bildet sich bei Anwendung von rauchender Salpetersäure neben Nitrodracylsäure und fällt bei Wasserzusatz als hellgelbes Pulver, welches in Aether und Alkohol fast unlöslich, in viel kochendem Petroleum löslich ist, über 250° schmilzt und weiterhin verpufft.

Die schwefelfreien Natronverbindungen, welche durch fortgesetzte Behandlung mit rauchender Salpetersäure vor dem Endproduct (Nitrodracylsäure) entstehen, sind theils leicht, theils schwerer, theils gar nicht in Weingeist löslich und entsprechen sämmtlich nahezu der Formel $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$, aus welcher einfach durch Hinzutritt von O Nitrodracylsäure ent-

Digitized by Google

steht. Diess bewerkstelligt man langsam durch Behandlung mit Chromsäure, schnell durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure bis 150°.

Die Nitrodracylsäure erhielt der Vf. in langen weissen Nadeln von 240° Schmelzpunkt, aus Weingeist in Blättchen. Ihr Barytsalz bildet gelbliche gut ausgebildete Prismen $C_7H_4(NO_2)O_2Ba + 5$ aq. (Ba = 68,6).

Sie wurde zur Feststellung der Identität durch Zinn und Salzsäure in Amidodracylsäure übergeführt und diese besass alle von Beilstein angeführten Eigenschaften.

Wurde das Bromthionessal mit Salpetersäure behandelt, so entstand nach Zusatz von Wasser ein gelbes in Alkohol schwer lösliches Pulver $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_6$ und aus der davon getrennten Mutterlauge schied sich eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 180° schmelzende Säure $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4$ ab. Letztere lieferte ein gelblich warzenförmig krystallisirendes Barytsalz, welches 8 aq. enthält.

In kalter rauchender Schwefelsäure geht Thionessal unter Entwickelung schwefliger Säure in eine Säure über, welche aus dem Barytsalz isolirt als zerfliessliche Masse, durch Fällen mit Weingeist in glänzenden Blättchen, oder langsam daraus krystallisirt in büschelförmigen Nadeln gewonnen werden kann. Diese bestehen aus $C_7H_6SO_4$, schwärzen sich bei 250° und verbrennen ohne zu schmelzen. Ihr Barytsalz hatte die Formel $C_7H_5BaSO_4 + 4$ aq. und gab erst bei 150° das Wasser ab; es bildet harte weisse in Wasser leicht lösliche Krusten. Das Zinksalz ist sehr leicht in Wasser löslich, wird durch Alkohol gefällt.

Durch stark glühenden Natronkalk zersetzt sich das Thionessal in ein leichtes schwefelgelbes Pulver, welches sich leicht in Aether, langsam in Alkohol löst, bei 165° schmilzt und die Zusammensetzung des Tolallylsulfürs $C_{14}H_{10}S$ besitzt.

Digitized by Google

VII.

Ueber Aethyl- und Diäthylbenzol.

An die frühern Versuche von Fittig und Tollens über die künstliche Synthese der Kohlenwasserstoffe haben Fittig und J. König (Ann. d. Chem. u. Pharm. **144**, 277.) neue angereiht und dabei die Methode der Darstellung erleichtert und verbessert.

Aethylbenzol wurde in folgender Art bereitet: entwässerter Aether wird mit (oxydfreiem) Natrium und wenn die erste Gasentwickelung aufgehört hat, auf 0° abgekühlt und mit dem Gemenge von Bromäthyl und Brombenzol versetzt. Die Verhältnisse sind vom Natrium das $1^1/_2$fache und vom Alkoholbromür das $^1/_4$fache über die theoretische Menge hinaus. Man wartet die von selbst eintretende Reaction ruhig ab, auch wenn es einen Tag dauern sollte, und hält das Bad auf 0°; ist sie vollendet, dann wird der Aether im Wasserbad, hierauf der Kolbeninhalt über freiem Feuer destillirt. Das Uebergegangene besteht nur aus Aethylbenzol, mit etwas Aether und Benzol verunreinigt, wovon man es durch zweimalige Destillation reinigt. Ausbeute aus 100 Grm. Brombenzol 40 — 50 Grm. Aethylbenzol (berechnete Menge 66 Grm.).

Das Aethylbenzol siedet bei 134° und hat das spec. Gew. = 0,8664 bei 22,5°. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es in reine Benzoësäure, ebenso Chromsäure, während das isomere Xylol durch letztere in Toluylsäure übergeht. Ob die Benzoësäure aus Aethylbenzol erst das Endproduct und das Mittelproduct die Toluylsäure sei, ist unermittelt.

Bromäthylbenzol, dessen Analyse schon früher mitgetheilt ist, bildet sich leicht durch Berührung von Brom und Aethylbenzol. Es ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von gewürzigem Geruch, 199° Siedepunkt und 1,34 spec. Gew. bei 13,5°. Durch Kalibichromat und Schwefelsäure oxydirt es sich zu *Parabrombenzoësäure* (Bromdracylsäure, dies. Journ. **102**, 349), deren Barytsalz $Ba\overline{C}_7H_4BrO_2$ in farblosen leicht löslichen Blättchen, das Kalksalz $Ca\overline{C}_7H_4BrO_2 + {}^3/_4H_2O$ in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirte, und beide hatten

Digitized by Google

die Eigenschaften der aus Bromtoluol bereiteten Bromdracylsäure. Zur völligen Sicherung der Identität wurde auch noch die Säure nitrirt und daraus die Nitrobromdracylsäure (von 198—199° Schmelzpunkt, in feinen Nadeln sublimirbar) gewonnen, so dass es unzweifelhaft ist: die aus Bromäthylbenzol entstehende Säure ist völlig identisch mit der aus Bromtoluol resultirenden.

Diäthylbenzol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$. Darstellung aus Bromäthylbenzol und Bromäthyl ganz so wie die des vorigen. Die Reaction verläuft aber nicht so glatt, es bildet sich dabei Aethylbenzol zurück und dieses muss durch fractionirte Destillation abgeschieden werden.

Die gereinigte Substanz $C_{10}H_{14}$ ist wasserhell, von angenehmen Geruch, 178—179° Siedepunkt und 0,8707 spec. Gew. bei 15,5°. Sie liefert mit rauchender Schwefelsäure die *Diäthylbenzolschwefelsäure* $C_{10}H_{14}SO_3$ in zerfliesslichen Blättchen, deren Barytsalz eine weisse Masse und das Kalisalz feine Nadeln bilden.

Durch Kalibichromat und Schwefelsäure oxydirt sich das Diäthylbenzol zu äusserst wenig einer flüchtigen Säure (wahrscheinlich Essigsäure) und zu Terephtalsäure; dafür lässt sich die Gleichung aufstellen

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + 12O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. + 2CO_2 + 4H_2O.$$

Durch concentrirte Salpetersäure verwandelt es sich zunächst in eine flüssige Nitroverbindung, weiterhin beim Kochen, in eine krystallisirbare Säure, die nicht Terephtalsäure ist.

Das Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure ist wichtig, weil dadurch die Frage entschieden wird, ob man aus den Oxydationsproducten aromatischer Kohlenwasserstoffe auf ihre Constitution schliessen kann, was Kekulé nicht für alle Fälle zugiebt, insofern aus zwei isomeren ungleich constituirten Kohlenwasserstoffen, gleiche Oxydationsproducte gäben. Die Vf. waren dieser Ansicht nicht und wurden in ihrer eignen, dass in solchen Fällen ungleiche Oxydationsproducte entstehen, bestärkt durch das Verhalten des Diäthylbenzols. Dieses liefert eine mit der Xylylsäure isomere Säure, *Aethyl-*

Digitized by Google

benzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\C_2H_5\end{cases}$, welche mit den Wasserdämpfen überdestillirt und auskrystallisirt. Sie ähnelt in ihrem Verhalten sehr der Benzoësäure, schmilzt mit nicht hinlänglichem Wasser gekocht, löst sich nur wenig darin, aber leicht in Alkohol, sublimirt unzersetzt und schmilzt aus Weingeist krystallisirt bei 110—111°. Ihr Barytsalz, $BaC_9H_9O_2 + H_2O$, ist leicht löslich und in Blättchen krystallisirend, das Kalksalz, $CaC_9H_9O_2 + 2H_2O$, bildet büschelförmige glänzende Nadeln, leicht in heissem Wasser löslich; das Kupferoxydsalz, $CuC_9H_9O_2$, einen hellblauen unlöslichen Niederschlag, das Silbersalz, $AgC_9H_9O_2$, feine glänzende in viel heissem Wasser lösliche Nadeln. — Durch weitere Oxydation geht die Aethylbenzoësäure in Terephtalsäure über, darum muss bei ihrer Darstellung die Salpetersäure gehörig verdünnt sein, und darum bleibt stets im Retortenrückstand, aus welchem sie abdestillirt worden, etwas Terephtalsäure nachweisbar.

VIII.

Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern.

Nachdem die Versuche von Siersch, durch das Cyanäthyl zur Propionsäure und von dieser durch das Propionaldehyd zum Propylalkohol zu gelangen, gescheitert waren (dies. Journ. **102**, 310), wendete sich Linnemann auf den andern von Mendius eingeschlagenen Weg, die Cyanüre in die Aminbase des höhern Alkohols zu verwandeln und aus deren salpetrigsaurem Salz den betreffenden Alkohol darzustellen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **144**, 129). Es bot sich zur Ausführung dieses Plans zwar ganz einfach die Beobachtung Hofmann's dar, durch Behandlung mit überschüssiger salpetriger Säure die Aminbase in ihren Alkohol überzuführen; aber das dabei so reichlich entweichende Stickgas führte fast die ganze Menge des gebildeten Alkohols mit sich fort. Schliesslich gelang es jedoch, diesen Uebelstand zu beseitigen, indem der Vf. auf die werthvolle Beobachtung stiess, dass eine schwach an-

Digitized by Google

gesäuerte wässerige Lösung einer salpetrigsauren Monoaminbase beim Kochen in Stickstoff, Wasser und Alkohol ziemlich ruhig zerfällt und dass dabei wenigstens $^1/_4$ der angewandten Base an reinem Alkohol gewonnen werden kann.

Um das salpetrigsaure Salz der Aminbase zu bereiten, blieb kein anderer Ausweg als die Wechselzersetzung ihres Hydrochlorats mit salpetrigsaurem Silberoxyd. Es wurde dann die schwach angesäuerte Lösung des salpetrigsauren Monoamins in einem Kolben gekocht, welcher mit 2 hohen, engen, in kaltem Wasser stehenden Cylindern verknüpft war, und diese standen mit einer 5 Fuss langen, mit Bimsteinstücken gefüllten Röhre in Verbindung, durch welche von oben langsam Wasser herabrieselte.

Wenn die salpetrigsaure Lösung nicht fortdauernd schwach reagirt, so ist die Zersetzung des Amins unvollständig, aber selbst wenn man die saure Reaction erhält, bildet sich doch zuletzt eine stickstoffhaltige Substanz in geringer Menge als Nebenproduct.

Aus 15,5 Grm. Aethylamin erhielt der Vf. 4 Gr. reinen Aethylalkohol, der alle Eigenschaften des zur Bereitung des Aethylamins verwandten Gährungsalkohols besass, ferner 2 Grm. einer bei 170—172° siedenden Flüssigkeit $C_4H_{10}N_2O$ und 1 Grm eines Gemenges beider.

Die stickstoffhaltige Substanz ist schwach gelb, riecht eigenthümlich, ist leichter als Wasser und schwer darin löslich, reagirt neutral, löst sich in concentrirter Salzsäure, scheidet sich aber durch Wasser daraus ab und hat vielleicht die rationelle Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$.

Es erhebt sich nun die Frage, ob ein und dasselbe auf verschiedene Weise gewonnene Amin ein und denselben höheren Alkohol liefert, d. h. ob der Aethylalkohol identisch ist, mag er aus einem Aethylamin dargestellt werden, welches aus Gährungsalkohol oder aus einem solchen, welches aus Methylalkohol gewonnen wurde. Für den Aethylalkohol sollte man diess wohl annehmen, für die anderen Alkohole scheint es nicht so zu sein, wenigstens liegt schon ein abweichender Fall vor.

Digitized by Google

A. Siersch hat nämlich (Ann. Chem. u. Pharm. **144**, 137) Cyanäthyl aus Gährungsalkohol bereitet, dieses durch Zink und Salzsäure in Propylamin verwandelt und dessen Nitrit in der oben angegebenen Weise zerlegt. Es resultirte dabei ein Alkohol, der nach Behandlung mit kohlensaurem Kali zwischen 80° und 100° überging, bei der Rectification in drei Theile zerfiel, wovon der eine bei 81—85°, der andere bei 85—88°, der dritte bei 89 - 96° überging. Der erste Theil war noch wasserhaltig, das bekannte Hydrat $C_9H_{26}O_4$ von 81 – 82° Siedepunkt, und kochte nach Entwässerung mittelst Kalihydrat bei 83 — 85°, wobei der reine Alkohol C_3H_8O überging. Dieser hatte bei + 16° spec. Gew. = 0,7915, und alle Eigenschaften des Isopropylalkohols, was durch die Darstellung seines Jodürs (Siedep. 89—90°, spec. Gew. 1,715 bei + 15,5°) und durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel festgesetzt wurde. Er verwandelte sich nämlich mit Kalibichromat und Schwefelsäure in Aceton und ein wenig Kohlen- und Essigsäure.

Die zwischen 88—96° übergegangene Flüssigkeit hatte weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff als C_3H_8O und gab mit Jodphosphor ein Jodür von 96—98° Siedepunkt und 1,74 spec. Gew., schien aber doch wesentlich nichts als etwas verunreinigter Isopropylalkohol zu sein, denn das Jodür gab mit Silberacetat einen essigsauren Aether von 89—94° Siedepunkt und der daraus durch Kali abgeschiedene Alkohol kocht zwischen 83 – 88° und gab mit Kalibichromat dieselben Producte wie der vorige Antheil.

Die als Nebenproduct auch hier entstehende stickstoffhaltige Substanz war gelb, von 0,924 spec. Gew., brenzlichem Geruch, 200—205° Siedepunkt und hatte die Zusammensetzung $C_6H_{14}N_2O$.

Ferner haben die beiden Lemberger Experimentatoren den Methylalkohol und Aethylalkohol künstlich dargestellt, und berichten darüber Folgendes (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 38, 42).

Die Bereitung des Methylalkohols aus Blausäure giebt nach Linnemann immer geringe Ausbeute, aber sie lässt sich doch auf 15 p.C. der berechneten Menge Methylamin steigern,

Digitized by Google

wenn die Methode von Mendius ein wenig modificirt wird. Man muss etwas concentrirtere Blausäurelösung und etwas verdünntere Schwefelsäure wählen, so dass die Gasentwickelung langsam in einer grossen fast ganz mit Zink angefüllten Flasche vor sich geht und die Temperatur wo möglich 30° C. nicht übersteigt. Andere Methoden, die Blausäure in Methylamin überzuführen, sind weniger zweckmässig, selbst die, welche sich bei Propionitril gut erwies; Platinschwamm wird bald unwirksam.

Die Trennung des Methylamins vom Zinkvitriol geschieht ebenfalls am besten nach Mendius' Verfahren, nur müssen die Krystallanschüsse des Vitriols gut mit gesättigter Lösung desselben ausgewaschen werden. Der Vf. erhielt aus 500 Grm. wasserfreier Blausäure 95 Grm. salzsaures Methylamin, welche mit salpetrigsaurem Silber zerlegt, in Methylalkohol verwandelt wurden und bis auf circa 1 p.C. die völlige Umwandlung erlitten. Die gereinigte und entwässerte Menge desselben betrug 23 Grm. und hatte 66—68° C. Siedepunkt, nach 3maliger Fraction war er ganz rein. Eigenschaften: farblos, leicht beweglich, schwach alkoholartig riechend, nicht wie gereinigter Holzgeist, Siedepunkt von Platin aus 66—66,5° C. bei 0,734 B., also 67,1° bei 760 Mm. Spec. Gew. 0,8574 bei 21° C. Zusammensetzung CH_4O. Das Jodür desselben war farblos, von 2,269 spec. Gew. bei + 25° C. und 42,5° C. Siedepunkt unter 738 Mm. Er ist also völlig identisch mit dem aus Holzgeist gewonnenen.

Den Aethylalkohol gewann Siersch aus Cyanmethyl, welches aus methylschwefelsaurem Kali (aus gereinigtem Holzgeist) und Cyankalium bereitet war. Es war mit Salpetersäure und Chlorcalcium gereinigt und hatte 77 — 78° C. Siedepunkt. In demselben Apparat, wie Linnemann ihn beschrieb, nur unter Anwendung von Salzsäure, wurde das Cyanmethyl in Aethylamin übergeführt. Die Verwandlung ging sehr langsam und unvollständig vor sich, aus 300 Grm. Cyanmethyl resultirten nur 34 Grm. Aethylamin, die als salzsaures Salz mit Weingeist ausgezogen wurden. Aus 53 Grm. Aethylamin erhielt man 22 Grm. Alkohol.

Dieser Alkohol zeigte einige Unterschiede vom gewöhn-

Digitized by Google

lichen. Er destillirte zwischen 71 und 95° C. und über kohlensaures Kali mehrmals rectificirt zwischen 70,5 und 76° C. Nun roch er wie Isopropylalkohol, löste sich unter Erwärmung in Wasser nach allen Verhältnissen und gab bei der Oxydation eine Silberlösung reducirende Säure.

Die erste Fraction zwischen 70—73° übergegangen, hatte 0,798 spec. Gew. bei 19° C. und gab bei der Analyse

			Ber. auf C_3H_6O
C	49,24	49,3	52,18
H	13,00	13,1	13,04

Die Umwandlung desselben in Jodür und in Oxydationsproducte ergab, dass er ein Gemenge von Aethyl- und Methylalkohol war. Denn mit Chromsäure gab er Ameisensäure und das Jodür, welches anfangs bei 50—60° destillirte, liess sich in einen bei 45—50° und einen bei 70—71° siedenden Theil zerlegen.

Die zwischen 73—76° siedende Fraction gab mit Chromsäure Aldehyd und Essigsäure.

Da nun das zum Versuch angewandte Cyanmethyl frei von Methylalkohol war und ebenso das salzsaure Methylamin, so muss beim Kochen des salpetrigsauren aus Cyanmethyl bereiteten Amins etwas Methylalkohol regenerirt worden sein.

IX.

Notizen.

1) Ueber den Nachweis des Ozons in atmosphärischer Luft.

Die Annahme Schönbein's, dass der in der Luft vorhandene, das Jodkaliumkleisterpapier bläuende Stoff Ozon sei, ist bekanntlich von mehreren Seiten zurückgewiesen, und es lässt sich allerdings nicht läugnen, dass oft genug die Luft jenes Papier zu bläuen vermag, ohne dass Ozon die Ursache davon ist. Inzwischen hat Th. Andrews (Phil. Mag. [4] **34**, No. 230, p. 315) durch eine Anzahl Versuche die Ueberzeugung gewonnen, dass in der That Ozon das Bläuende sei und dass dieses, wenn noch eine andere bläuende Ursache vorhanden ist, von letzterer unterschieden werden kann.

Digitized by Google

Um diess zu erhärten, macht der Vf. von der Eigenschaft des Ozons Gebrauch, bei 237° zerstört zu werden. Leitet man Luft, welche Jodkaliumkleister bläut, durch einen geräumigen (5 Litres) Ballon, der bei 260° C. erhalten wird, so dass pro Minute etwa 3 Litres passiren, und lässt die Luft durch ein 3 Fuss langes, in kaltem Wasser stehendes Rohr streichen, so hat zie beim Austritt aus letzterem ihre bläuende Kraft verloren; dasselbe geschieht mit Luft, die man künstlich ozonisirt hatte. Enthält dagegen eine Luft Chlor, salpetrige Säure u. d. gl., so wirkt sie, auch wenn sie bis 260° erhitzt war, doch noch auf das Jodkaliumkleisterpapier.

---

2) Krystallisirte Phenylsäure,

die man bekanntlich selten auf die gewöhnliche Weise erhält, bereitet Bickerdike sicher stets auf die folgende Art:

Man destillirt zuerst die rohe unreine Flüssigkeit, die aus der Sodalösung vom Kohlentheer abgeschieden ist, für sich, um das meiste Wasser und den Schwefelwasserstoff zu entfernen, dann mit 1—2 p.C. wasserfreien Kupfervitriols in völlig trockner Retorte.

Das in 5—6 trocknen Flaschen aufgefangene Destillat krystallisirt bei + 16° C., am schnellsten, wenn ein vorhandener Krystall der Phenylsäure hineingeworfen wird.

(Chem. News 1867, No. 410, p. 188.)

---

3) Schwefligsaure Alkalien-Uranoxyd.

Die von Berthier durch Fällen von Uranoxydsalzen mit schwefligsaurem Ammoniak dargestellte, für schwefligsaures Uranoxyd gehaltene Verbindung hat L. Scheller wieder untersucht und gefunden, dass sie ein Doppelsalz sei und analog ihr hat er auch andere Doppelsalze der schwefligsauren Alkalien mit Uranoxydsulfit dargestellt, indem er Uranoxydhydrat*) in Wasser mit schwefligsaurem Gas löste, und diese Lösung

*) Der Vf. hat nicht angegeben, auf welche Weise er reines (von Alkali freies) Uranoxydhydrat bereitete, ebenso welcher Methoden er sich zur Analyse der Salze bediente. D. Red.

Digitized by Google

mit den betreffenden Sulfiten der Alkalien vermischte (Ann. d. Chem. und Pharm. **144**, 238).

Das *schwefligsaure Uranoxydkali* ist ein gelbes Pulver, welches sogleich niederfällt und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet 1—2 Mol. Wasser enthält, die es erst bei hoher Temperatur, in welcher es sich zersetzt, abgiebt.

Das Natrondoppelsalz gleicht dem vorigen und ist nur etwas besser in Wasser löslich. Erwärmen befördert die Fällung.

Das *Ammoniaksalz* steht in seiner Löslichkeit in wässeriger, schwefliger Säure zwischen dem am schwersten löslichen Kali- und dem am leichtesten löslichen Natronsalz.

Der Vf. giebt als Formeln für die wasserfreien Salze folgende:

$$\left.\begin{matrix} SO \\ U \\ K.H \end{matrix}\right\} O_5, \qquad \left.\begin{matrix} SO \\ U \\ Na.H \end{matrix}\right\} O_5, \qquad \left.\begin{matrix} SO \\ U \\ NH_4.H \end{matrix}\right\} O_5.$$

Diese würden sich nach den älteren Atomgewichten so gestalten:

$$\dot{K}\ddot{U}_2\ddot{S}_2 + \dot{H},$$
$$\dot{N}a\ddot{U}_2\ddot{S}_2 + \dot{H},$$
$$\dot{N}H_4\ddot{U}_2\ddot{S}_2 + \dot{H}.$$

---

4) Reagens für Kobaltsalze.

Es ist neuerdings als eine gute Probe für Kobaltsalze die dunkelrothe Färbung vorgeschlagen, welche bei Zusatz von Weinsäure, überschüssigem Ammoniak und Kaliumeisencyanid zu Kobaltsalzen entsteht. Tyro fand, dass diese Färbung eintritt nicht nur bei Anwendung von Weinsäure, sondern auch von Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Chromsäure und vielen andern Säuren, vorausgesetzt dass diese mit dem Ammoniak und Kaliumeisencyanid vorher gemischt und dann erst zum Kobaltsalz hinzugefügt werden.

(Chem. News. 1867, No. 395, p. 328.)

Digitized by Google

5) Verfälschung des weissen Präcipitats.

In England scheint dieses Präparat nicht selten groben Verfälschungen ausgesetzt. I. B. Barnes untersuchte 61 Proben aus angesehenen Läden von Handelshäusern, davon waren 4 verfälscht. Aus Bristol erhielt er 4 Proben, davon war nur eine rein, die andern enthielten resp. 74,7 p.C. kohlensaures Blei, 22 p.C. Kalk und die letzte bestand gänzlich aus Bleiweiss. Eine Probe aus North-Schields enthielt 94 p.C. kohlensauren Kalk.

(Chem. News 1867, No. 408, p. 166.)

---

6) Zusammensetzung des Osteoliths.

Die schon von Rammelsberg (Mineralchemie) ausgesprochene Ansicht, dass der Osteolith ein mehr oder weniger zersetzter Apatit sei, wird durch die Analyse eines sehr reinen Stücks von Eichen (Wetterau), die Church ausgeführt hat, wesentlich unterstützt.

Das weisse harte und zähe Mineral zeigte Andeutungen von Schichtung und das spec. Gew. = 2,86. Es bestand aus

$\dot{Ca}_3\ddot{\dot{P}}$ . .	87,25
$\dot{Ca}\ddot{C}$ . .	5,70
CaF . .	4,92
Wasser .	2,34

(Chem. News 1867, No. 407, p. 150.)

---

7) Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

Statt der gewöhnlichen Methoden schlagen Otto und v. Graber die Erhitzung der organischen Materie mit chromsaurem Kupferoxyd in einer schwer schmelzbaren Glasröhre vor. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 25.)

Das zu diesem Zweck dienende Präparat wird aus reinem chromsauren Kali und salpetersaurem Kupferoxyd bereitet und nur so lange ausgewaschen, dass es von der grössten Menge Salpeter frei ist; sonst verliert es zu viel Chromsäure.

Die inne zu haltenden Vorsichtsmaassregeln sind:

1) Anwendung einer gehörigen Menge zur Mischung mit der organischen Substanz und eines recht geräumigen Rohres.

Digitized by Google

2) Vorsichtiges nicht zu hohes Erhitzen des vorderen Theils der Röhre, damit keine Verflüchtigung von Schwefelsäure stattfindet.

3) Langsames Fortschreiten der Verbrennung von vorn nach hinten.

Der Röhreninhalt wird mit Salzsäure und Alkohol digerirt, die grüne Lösung mit Chlorbaryum gefällt.

Die Vortheile sind: schnellere und vollständigere Verbrennung als mit Soda und Salpeter, Unversehrtheit der Glasröhren, so dass man keine Abscheidung von Kieselerde nöthig hat, Reinheit des niedergeschlagenen Barytsulfats von Barytnitrat, und Zeitersparniss, weil in 3 — 4 Stunden eine Analyse beendigt werden kann.

---

8) Umwandlung organischer Chlorverbindungen in Jodverbindungen.

Prof. Ad. Lieben aus Turin theilt eine neue in vielen Fällen anwendbare Methode mit, um organische Chlorverbindungen in Jodverbindungen zu verwandeln. Sie beruht auf der doppelten Zersetzung, welche nach seinen Beobachtungen organische Chlorverbindungen durch Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure erleiden und gewährt den Vortheil, das Jod an dieselbe Stelle des Moleküls einzuführen, die früher vom Chlor eingenommen wurde.

Chloräthyl, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure von 1,9 spec. Gew. in Glasröhren eingeschmolzen und auf 130° erhitzt, wird sehr leicht und schnell angegriffen und in Jodäthyl verwandelt. Umgekehrt, wenn man Jodäthyl mit gesättigter Chlorwasserstoffsäure einschmilzt und auf 130° erhitzt, findet wohl auch eine Einwirkung, aber nur eine äusserst langsame und unvollständige statt.

Chloroform, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in Glasröhren eingeschmolzen und auf 130° erhitzt, wird in Methylenjodür CH_2J_2 verwandelt, indem sich zugleich freies Jod abscheidet. Die Reaction ist leicht zu verstehen, wenn man sich erinnert, dass nach Kekulé die Jodüre bald mehr, bald minder leicht von überschüssiger Jodwasserstoffsäure ange-

Digitized by Google

griffen und in Hydrüre verwandelt werden. Man kann sich vorstellen, dass die Reaction in folgender Weise vor sich geht:

$$CHCl_3 + 3HJ = CHJ_3 + 3HCl$$
$$CHJ_3 + HJ = CH_2J_2 + 2J$$

Lieben hat ferner, um die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, Monochlorbenzol C_6H_5Cl und Julin's Chlorkohlenstoff C_6Cl_6 der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unterworfen. Beide Körper werden bei 130° nicht angegriffen. Erst bei 230—250° erleidet das Monochlorbenzol eine Einwirkung; man erhält aber nicht das Jodür, sondern das Hydrür, im vorliegenden Falle Benzol, als Product der Reaction. Wahrscheinlich wird auch hier zunächst das Chlor durch Jod ersetzt, nur dass bei der hohen Temperatur, die für diese Reaction erforderlich ist, das Jodür nicht stabil ist, sondern sich mit Jodwasserstoffsäure zu Hydrür und freiem Jod umsetzt.

Für die Umwandlung in Jodüre der Chlorverbindungen aus der sogenannten aromatischen Reihe, wenigstens für den Fall, wo das Chlor in dem Benzolkern enthalten ist, scheint daher die Methode nicht anwendbar zu sein.

(Anz. d. Wien. Akad.)

---

9) Verbindungen des Siliciums.

In der Absicht, Verbindungen des Kiesels mit Stickstoff darzustellen, erhitzte Gauther (Chem. News. No. 397, 1867, p. 17) das Wöhler'sche Kieselmagnesium in einem Stickstoffstrom zur hellen Rothgluth. Die Gewichtszunahme betrug 5,2 p.C.; aber der Stickstoff war nur an das Magnesium getreten. Ein anderes Kieselmagnesium, welches der Vf. durch Schmelzen von 7 Th. Kieselfluornatriums, $2^1/_2$ Th. Chlornatriums und $2^1/_2$ Th. Magnesiums unter einer Decke von Kochsalz bereitete, stellte bleigraue Krystalle dar von der Zusammensetzung Mg_2Si_2 (Si = 21) oder Mg_5Si_3 (Si = 28). Sie entwickeln mit heisser Salmiaklösung Wasserstoff und Kieselwasserstoff, mit Salzsäure ebenso und hinterlassen ein weisses Oxyd des Siliciums.

Die Schlacke von dieser Schmelzung enthält Würfel,

Digitized by Google

welche aus $NaF + 2MgF$ bestehen und unlöslich in Wasser sind. Man erhält sie auch direct durch Schmelzen von Fluornatrium mit Chlormagnesium.

Das Siliciumoxyd, welches auf obige Art erhalten wird, scheint nicht identisch mit Wöhler's Leukon zu sein.

---

10) **Ueber das Verhalten des Kobaltoxyduls zu Metalloxyden** hat J. Bersch anknüpfend an seine frühere Arbeit (dies. Journ. **103**, 252) das Verhalten des Kobaltoxyduls zu dem ihm isomorphen und mehreren anderen Oxyden in Untersuchung gezogen, welche auch auf das Verhalten von phosphorsaurem und arsensaurem Kobaltoxydul zu den phosphor- und arsensauren Salzen aus derselben Gruppe isomorpher Oxyde ausgedehnt wurde. Die Ergebnisse derselben sind: Das Kobaltoxydul existirt in zwei Modificationen, welche sich durch Farbe und Gestalt von einander unterscheiden; in Verbindung mit sehr starken Basen erscheint das Kobaltoxydul stets in der rothen, mit den übrigen in der blauen Modification; einige dieser Verbindungen zeichnen sich durch eine starke Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien aus, und haben entweder den Charakter von Oxyduloxyden, oder von ausgesprochenen Salzen. Verfasser weist in mehreren von ihm dargestellten phosphor- und arsensauren Doppelsalzen die Existenz der beiden Modificationen nach und zeigt, dass die blaue leichter lösliche Verbindungen bildet, als die rothe.

(Anz. d. Wien. Akad.)

---

11) **Mineralanalysen.**

D. Forbes hat jüngst die Analysen einiger Mineralien von englischen Fundorten mitgetheilt (Phil. Mag. [4] **34**, No. 231, p. 329).

Gold vom Clogau-Quarzgang No. 2 in Wales. Die geologischen Verhältnisse dieser Localität sind folgende: an der Berührungsstelle, wo die Lingula-Schichten des unteren Siluriums auf den cambrischen Schichten liegen, findet sich der goldführende Quarzgang und ausserdem zahlreiche eingetriebene Diabasmassen. Bisweilen kommt das Gold allein,

Digitized by Google

öfters mit Eisenkies, Kupferkies, Tetradymit, Bleiglanz, Kalkspath, Schwerspath, Wismuth, Mispickel, Operment und manchen anderen Mineralien im Quarz vor.

Das analysirte Gold stammte aus den hinteren Theilen des Gangs und war aus den Mühlen entnommen, fast frei von anderen Mineralien, schön gelb und in Gestalt kleiner abgeplatteter Körner. Spec. Gew. 17,26. Die Zerlegung geschah mittels Königswasser, die Ausfällung des Golds durch Oxalsäure und die Scheidung des dabei mit gefallenen Kupferoxalats durch Ammoniak. Eine zweite Probe bestand aus unregelmässigen Platten von 15,62 spec. Gew., etwas heller von Farbe. Das Resultat der Analyse war

	Spec. Gew. 17,26	Spec. Gew. 15,62
Au . . .	90,16	89,83
Ag . .	9,26	9,24
Cu,Fe . .	Spur	Spur
Quarz . .	0,32	0,74
Verlust .	0,26	0,19

Diese Analysen stimmen nahezu mit der Formel Au_6Ag, obwohl man wegen der Krystallisation beider in demselben System allseitige isomorphe Vertretung annehmen darf.

Waschgold vom Mawddach-Fluss bei Gwynfynydd. Dieser Goldstaub in Gestalt kleiner platter Flittern, höchstens von Stecknadelkopf-Grösse und schön gelber Farbe war mit viel feinem schwarzen Sand (Titaneisen) vermischt und enthielt Quarz, Schiefer, Glimmer, Schwefelkies und Bleiglanz.

Das von Beimischungen getrennte Gold hatte 15,79 spec. Gew. und die Zusammensetzung

Au . . .	84,89
Ag . . .	13,99
Fe . . .	0,34
Quarz . .	0,43
Kupfer . .	0,35

Polytelit (Weissgültigerz, Silberfahlerz) aus der Silber-Bleigrube von Foxdale (Insel Man). Es ist das erste wirkliche Silbererz, welches in Grossbrittanien in solcher Menge gefunden ist, dass es die Aufmerksamkeit des Technikers verdient.

Eigenschaft: derb, metallglänzend, braunschwarz, Strich

Digitized by Google

schwarz, Bruch uneben, halbmuschlig, körnig; spröde. Härte = 3,5. Spec. Gew. 4,97. Auf Kohle decrepitirend, zur Kugel schmelzend, Antimon-, Zink- und Blei-Beschlag, schweflige Säure. Mit Borax Eisenreaction und weisses Metallkorn, welches Silber und Kupfer enthält.

Die Analyse geschah mittels Chlorgas, die Bestimmung des Antimons aus dem in Wein- und Salzsäure aufgefangenen Destillat als Sulfür, die des Bleis und Kupfers zusammen als Sulfate, von denen letzteres mit Wasser nachher ausgezogen wurde, die Trennung des Eisens vom Zink geschah nach Oxydation der Sulfurete mit Salpetersäure durch Ausziehen mit Ammoniak. Der Schwefel wurde in einer Sonderprobe ermittelt, die man mit Königswasser behandelte, den mit dem Unlöslichen abgeschiedenen Schwefel für sich und aus der Lösung als schwefelsauren Baryt bestimmte.

Das Resultat war

S . . .	27,48
Sb . . .	24,85
Ag . .	13,57
Cu . . .	22,62
Fe . . .	4,80
Zn . . .	4,65
Pb . . .	1,43
Quarz .	0,34
	99,74

Arsenik und Quecksilber waren nicht anwesend.

Die Zusammensetzung dieses Minerals stimmt also mit dem gleichen von anderen Fundorten gut überein, entsprechend der Formel $4\left\{\begin{matrix}Cu\\Ag\\Fe\\Zn\\Pb\end{matrix}\right\}S + SbS_3$. Doch scheint dem Vf. das Kupfer als CuS da zu sein.

Die mit dem Polytelit gleichzeitig auftretenden Mineralien sind Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende, Quarz, Dolomit, Spatheisenstein.

Digitized by Google

12) Einige Palladium-Verbindungen.

H. Croft theilt darüber Folgendes mit (Chem. News. No. 400, 1867, p. 53).

Kalium-Palladiumchlorid, $KCl + PdCl_2$, bereitet man am zweckmässigsten durch Einleiten von Chlor in eine heisse, concentrirte Lösung des Kalium-Palladiumchlorürs, wobei ersteres sich fast völlig ausscheidet. Es ist scharlachroth, wird in mässiger Hitze ganz schwarz und nimmt beim Erkalten seine frühere Farbe wieder an. Zu stark erhitzt, schmilzt es und geht in das braune KCl,PdCl über.

Das Fehling'sche ammoniakalische Palladiumcyanür erhält man leicht, wenn Blausäure zu einer Lösung von NH_3PdCl gesetzt wird.

Schwefelpalladium. Verdünnter Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon bringt in einer Lösung des NH_3PdCl einen orangefarbigen Niederschlag hervor, der schnell in das schwarzbraune Schwefelpallad übergeht.

Die doppelten Sulfocyanide bereitet man auf dieselbe Art wie Buckton die analogen Platinverbindungen. — Das Kaliumsalz bildet grosse rubinrothe Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wasserfrei, schmelzbar in hoher Temperatur unter Ausgabe von Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Das Salz wird durch Salpetersäure in eine weisse schwefelfreie Verbindung übergeführt (anscheinend Claus'sches Salz).

Aehnliche Verbindungen liefert Palladiumchlorür. Das Kaliumsalz bildet dunkelrothe Nadeln.

Behandelt man Palladammoniumchlorür mit Rhodankalium, so erhält man schöne röthlichbraune Nadeln $NH_3{}^{Pd}_{Cy}\}S$, in denen der Schwefel nur sehr schwer oxydirbar ist.

Unter den Verbindungen des Palladammoniums mit organischen Säuren krystallisirt besonders schön das pikrinsaure Salz.

Digitized by Google

X.

Ueber die Menaphtoxylsäure und deren Verbindungen.

Von

A. W. Hofmann.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Jan. 1868.)

In einer Arbeit über die Verwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren *), habe ich bereits flüchtig die Existenz einer Säure angedeutet, welche zu dem Naphtalin in derselben Beziehung steht, wie die Benzoësäure zu dem Benzol. Ich habe diesen Körper seitdem in grösserem Massstabe dargestellt und bin in letzter Zeit mit einer etwas eingehenderen Untersuchung desselben beschäftigt gewesen, aus der ich die folgenden Data hervorheben will.

Das Material, dessen ich mich zur Darstellung der Säure bedient habe, ist das Naphtylamin. Dieser Körper, noch vor wenigen Jahren ausschliesslich von wissenschaftlichem Interesse, wird jetzt für die Zwecke der Industrie im Grossen bereitet. Es ist zumal ein schön krystallisirter gelber Farbstoff (Manchester Gelb), die Binitronaphtylsäure von Dr. Martius entdeckt und als Farbstoff zuerst benutzt, welcher jetzt in beträchtlicher Menge aus dem Naphtylamin gewonnen wird. Das im Handel vorkommende Naphtylamin ist weit davon entfernt, ein reiner Körper zu sein. Es stellt eine braune, geschmolzene Masse dar, welche harzige Producte, namentlich aber nicht unerhebliche Mengen Naphtalins enthält. Die Reinigung des Rohproducts bietet einige Schwierigkeit, jedoch lassen sich durch Krystallisation aus Steinöl ziemlich reine Krystalle erhalten.

Für meinen Zweck war es unnöthig, das Rohproduct des Handels irgend welcher Reinigung zu unterwerfen. Es wurde direct mit gepulverter Oxalsäure in dem Verhältnisse gemischt, dass das Gemenge neben dem primären Salze noch eine Quantität freier Oxalsäure enthielt. Vier Theile rohes Naphtylamin auf fünf Theile krystallisirte Oxalsäure erwiesen

*) Dies. Journ. **100**, 241.

Digitized by Google

sich als eine geeignete Mischung. Das Gemenge wurde ohne Weiteres der Destillation unterworfen. Um das nöthige Material für meine Untersuchung zu beschaffen, musste diese Operation in grösserem Massstabe ausgeführt werden, als ich sie in den mir eben zur Verfügung stehenden Localen hätte unternehmen können. Unter diesen Umständen bin ich meinen Freunden, den Herren Kunheim Vater und Sohn, zu ganz besonderem Dank verpflichtet, dass sie mir die grossartigen Hülfsmittel ihres schönen Etablissements zu freiester Benutzung für meine Zwecke haben überlassen wollen. Auf diese Weise konnte mein Assistent Herr Cornelius O'Sullivan in einigen Tagen eine Menge Material für die Untersuchung gewinnen, welche bei Operationen im Kleinen ebensoviele Wochen in Anspruch genommen haben würde.

Nach einigen Präliminarversuchen zeigte sich, dass die Destillation des Naphtylamin-Oxalats mit Leichtigkeit in einem eisernen Cyankaliumtopfe vorgenommen werden kann. Das angewendete Gefäss fasste etwa 8 bis 10 Kilo. des Satzes allein wegen des starken Aufblähens beim Erhitzen wurden nur etwa 4 bis 5 Kilo. auf einmal der Destillation unterworfen. Auf die Oeffnung des Topfes wurde eine eiserne Platte aufluttirt und mit Schrauben befestigt; ein in die Deckplatte zuvor eingepasstes Gasrohr führte die Destillationsproducte in die Vorlage. Im Anfange der Operation ging Wasser und etwas Naphtalin über, welches man entweichen liess. Bald aber erschien eine ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrte, und aus einem Gemenge von Naphtylformamid, Naphtyloxamid, Naphtylaminoxalat, Naphtylamin, Naphtalin und Wasser bestand. Dieses Destillat wurde in einer grossen mehrhalsigen Flasche aus Steingut, wie sie für die Verdichtung der Salpetersäure gebraucht werden, mit concentrirter Salzsäure übergossen und nunmehr einem raschen Dampfstrom ausgesetzt, indem man Sorge trug, die entweichenden Dämpfe durch eine Serpentine zu verflüssigen. Mit dem verdichteten Wasser condensirten sich gleichzeitig reichliche Mengen eines dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Oeles, welches im Wasser untersank. Dieses Oel erwies sich bei genauer Untersuchung als der erwartete neue Körper, für welchen ich unter Berücksich-

Digitized by Google

tigung seiner Zusammensetzung den Namen *Cyannaphtyl* vorschlage. Die Verbindung war jedoch noch mit erheblichen Mengen Naphtalins und endlich mit etwas Chlorblei (von den Bleiröhren des Apparates herrührend) verunreinigt. Die Reaction war gleichwohl der Hauptsache nach in derselben Weise von Statten gegangen, wie bei dem Anilin und Toluidin, deren Verhalten ich in meinem früheren Aufsatze ausführlich angegeben habe.

Es war aus dem primären Naphtylaminoxalat zunächst Naphtylformamid entstanden

$$\left.\begin{matrix}(C_2{}^{II}O_2)\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CHO\\ C_{10}H_7\\ H\end{matrix}\right\}N + H_2O + CO_2,$$

welches sich unter Abspaltung eines Wassermoleküls in Cyannaphtyl verwandelt hatte:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\ C_{10}H_7\\ H\end{matrix}\right\}N = C_{10}H_7CN + H_2O.$$

Die Reinigung des Rohproductes bot keine Schwierigkeit. Das Oel wurde zunächst in Aether aufgenommen und auf diese Weise von dem Wasser und einer kleinen Menge auskrystallisirten Bleichlorids getrennt. Nach Verdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende Oel für sich destillirt. Erst bei 218 bis 220 war die Andeutung eines constanten Siedepunkts nicht zu verkennen. Die zuerst übergehende Fraction erstarrte alsbald nach dem Erkalten und liess sich an dem Geruch, dem Siedepunkt, dem Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften ohne Weiteres als Naphtalin erkennen, dem noch kleine Mengen eines höher siedenden, eigenthümlich aromatisch riechenden Productes beigemengt waren. Der Siedepunkt stieg alsdann rasch auf 290 und zwischen 290 und 300 war das ganze übrige Oel als lichtgelb gefärbte Flüssigkeit überdestillirt, welche nach vierundzwanzigstündigem Stehen in einem kalten Zimmer sich in eine weisse Krystallmasse verwandelte. Beim Eintauchen in eine Kältemischung erstarrte das Oel fast augenblicklich und behauptete alsdann auch bei gewöhnlicher Temperatur den starren Zustand. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem die Krystalle mit Leichtigkeit löslich

Digitized by Google

sind, lässt sich die neue Verbindung im Zustande vollendeter Reinheit gewinnen. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt, so scheidet sich der Körper wieder als Oel aus, welches aber nunmehr schon nach einigen Augenblicken zu einer verworrenen Krystallmasse erstarrt. Lässt man die alkoholische Lösung an der Luft freiwillig verdampfen, so sind die Krystalle besser ausgebildet; es ist mir jedoch bisher nicht gelungen, Krystalle zu erhalten, welche hätten gemessen werden können. Die Krystalle schmelzen bei 33,5°; im geschmolzenen Zustande haben sie ein höheres specifisches Gewicht als Wasser: der Siedepunkt ist 296,5° (corr.).

Das neue krystallinische Product repräsentirt in der Naphtylreihe das Benzonitril der Benzoësäurereihe. Es ist, wie bereits in der oben aufgeführten Bildungsgleichung angedeutet wurde, nach der Formel

$$C_{11}H_7N$$

zusammengesetzt. Obwohl die Stellung der Verbindung im Systeme sowohl durch die Bildung, als auch durch die Zusammensetzung festgestellt war, so schien es doch von Wichtigkeit, in dem Studium ihrer Verwandlungen noch weitere Anhaltspunkte für die Beurtheilung derselben zu gewinnen. Gehörte der neue Körper in der That zu den Nitrilen, so musste er unter dem Einflusse kräftiger Metallhydrate zunächst 1 Mol. Wasser aufnehmen, um sich in ein Amid zu verwandeln und alsdann noch weiter 1 Mol. Wasser fixiren, um in ein Ammoniumsalz überzugehen. Der Versuch hat alle diese Voraussetzungen auf das Befriedigendste bestätigt. Löst man das Nitril in alkoholischer Natronlösung, so entbinden sich nur geringe Mengen Ammoniak, allein Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung lässt alsbald die Umwandlung des Nitrils in einen neuen Körper erkennen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind in Alkohol sehr schwer löslich und schmelzen erst bei hoher Temperatur. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, können sie leicht gereinigt werden und stellen alsdann feine weisse Krystallnadeln dar, welche bei 244° (corr.) schmelzen und bei sehr hoher Temperatur sublimiren. Die Analyse hat gezeigt, dass die weissen Nadeln nach der Formel

Digitized by Google

$C_{11}H_9NO$

zusammengesetzt, also in der That durch Aufnahme eines Wassermoleküls aus dem Nitril entstanden sind:

$$C_{11}H_7N + H_2O = C_{11}H_9NO.$$

Die schwer löslichen Krystalle sind mithin das dem Nitril entsprechende Amid.

Es wurde bereits erwähnt, dass sich bei der Entstehung der schwerlöslichen Krystalle aus dem Nitril gleichzeitig Ammoniak entbunden habe. Diese Ammoniakentwickelung konnte nur von der weiteren Umbildung der Krystalle herrühren. Durch Aufnahme eines zweiten Wassermoleküls hatte sich das Amid offenbar theilweise in das Ammoniumsalz einer neuen Säure verwandelt,

$$C_{11}H_9NO + H_2O = C_{11}H_{11}NO_2 = C_{11}H_7(H_4N)O_2,$$

welches schliesslich durch die Einwirkung des Natriumhydrats unter Ammoniakentwickelung in das entsprechende Natriumsalz übergegangen sein musste. In der That bedurfte es denn auch nur des Zusatzes von Salzsäure zu der alkalischen Lösung, um reichliche Mengen einer schönen krystallinischen Säure niederzuschlagen, deren Eigenschaften lebhaft an die der Benzoësäure erinnerten. Es braucht nach diesen Erörterungerungen kaum erwähnt zu werden, dass sich der schwer lösliche krystallinische Körper durch anhaltendes Kochen mit Natriumhydrat unter Ammoniakentwickelung zuletzt vollständig in die neue Säure überführen lässt.

Von den drei beschriebenen Körpern ist ohne Zweifel die zuletzt erwähnte Säure der interessanteste. Hier war offenbar der Ausgangspunkt einer neuen Gruppe von Verbindungen gegeben, an Zahl und Mannigfaltigkeit den Gliedern der Benzoëreihe nicht nachstehend. Es handelte sich also zunächst darum, die Säure in grösserer Menge zu bereiten. Zu dem Ende war es nicht nöthig, das Nitril oder das Amid im reinen Zustand darzustellen. Das Rohproduct wurde daher ohne Weiteres in einem grossen eisernen Cylinder mit alkoholischer Natronlauge längere Zeit gekocht, indem man Sorge trug, die Alkoholdämpfe zu verdichten und in das Reactionsgefäss zurückzuführen. Als die Ammoniakentwickelung aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit bis zur Entfernung des Alkohols

Digitized by Google

im Sieden erhalten und nach dem Erkalten filtrirt. Es blieb auf dem Filter noch etwas Naphtalin zurück. Die braune Lösung gab mit Chlorwasserstoffsäure versetzt reichliche Mengen eines käsigen Niederschlags, welcher die neue Säure darstellte. Sie wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zum Theil aus siedendem Wasser, in dem sie ausserordentlich schwer löslich ist, zum Theil aus heissem Alkohol, der sie reichlich löst, zur endlichen Reinigung umkrystallisirt. Die reine Säure stellt weisse Krystallnadeln dar, welche bei 160° C. schmelzen; im geschmolzenen Zustande ist sie schwerer als Wasser. Beim stärkeren Erhitzen sublimirt die Säure; ihr Siedepunkt liegt weit über 300°. Die Säure ist nahezu geruch- und geschmacklos; beim Erwärmen riecht sie schwach naphtalin-ähnlich. Ihre Dämpfe reizen zum Husten wie die Dämpfe der Benzoësäure. Die Lösungen der Säure üben kräftige Wirkung auf blaue Pflanzenfarben; sie treiben zumal beim Erwärmen mit Leichtigkeit die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien.

Gleich die ersten Versuche zeigten die willkommene Reactionsfähigkeit der neuen Verbindung und stellten eine längere Untersuchung in Aussicht. Es kam daher schon der Verständigung im Laboratorium wegen darauf an, einen geeigneten Namen nicht nur für die Säure und ihre Abkömmlinge, sondern für sämmtliche Glieder der Reihe homologer Körper, welche mit den beschriebenen Verbindungen ins Gesichtsfeld rückten, zu finden. Nach einiger Ueberlegung schien es mir zweckmässig, diesen neuen Verbindungen das Nomenclaturprincip anzupassen, welches ich vor einiger Zeit*) für das Grubengas und seine Homologen vorgeschlagen habe. Bezeichnet man das Naphtalin als Ausgangspunkt der Reihe mit dem Namen Naphtan, so könnte man die durch Zutreten von 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff gebildeten Kohlenwasserstoffe mit dem Namen Menephtan, Aenaphtan, Pronaphtan etc. benennen, gerade so wie ich früher die durch Hinzutreten von 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff zu dem Wasserstoff-Molekül sich bildenden Körper als Methan, Aethan, Propan etc. bezeichnet habe.

*) Monatsbericht für 1865, p. 653; dies. Journ. 97, 267.

Digitized by Google

Wasserstoff	H_2
Methan	$H_2 + CH_2 = CH_4$
Aethan	$H_2 + 2CH_2 = C_2H_6$
Propan	$H_2 + 3CH_2 = C_3H_8$
Naphtan	$C_{10}H_8$
Menaphtan	$C_{10}H_8 + CH_2 = C_{11}H_{10}$
Aenaphtan	$C_{10}H_8 + 2CH_2 = C_{12}H_{12}$
Pronaphtan	$C_{10}H_8 + 3CH_2 = C_{15}H_{14}$

Wollte man die beschriebenen Körper nach diesem Princip benennen, so würde die neue Säure, welche sich von dem Kohlenwasserstoffe Menaphtan ableitet, als *Menaphtoxylsäure*, das Amid als *Menaphtoxylamid*, das Nitril endlich als *Menaphtenylnitril* bezeichnet werden müssen.

Ich will hier noch kurz die Beobachtungen mittheilen, welche ich über die neuen Körper bereits gesammelt habe.

Es wurde schon angeführt, dass das Nitril mit grosser Leichtigkeit Wasser fixirt. Es liess sich daher nicht bezweifeln, dass es auch 1 Mol. Schwefelwasserstoff aufnehmen werde. In alkoholischem Schwefelammonium gelöst und einige Zeit bei 100° erhalten, absorbirt das Nitril in der That mit Leichtigkeit 1 Mol. Schwefelwasserstoff, indem es in einen schön krystallisirten, in Alkohol leicht löslichen Körper übergeht, welcher bei 126° schmilzt und die Zusammensetzung

$$C_{11}H_7N + H_2S = C_{11}H_9NS$$

besitzt.

Am genauesten habe ich bis jetzt die Menaphtoxylsäure erforscht. Dieselbe ist, wie die Benzoësäure, mit der sie eine grosse Familienähnlichkeit zeigt, eine einbasische Säure. Das *Silbersalz* ist ein in Wasser unlöslicher, kaum krystallinischer Niederschlag, welcher durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist

$$C_{11}H_7AgO_2.$$

Das *Baryum-* und *Calciumsalz* sind schön krystallisirbare, in Wasser schwer lösliche Salze, welche durch doppelte Zersetzung gewonnen und durch Krystallisation gereinigt werden können.

Das Baryumsalz bildet weisse Nadeln, welche unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}C_{11}H_7\\C_{11}H_7\end{matrix}\right\}\overset{II}{Ba}\left\{\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}\right. + 4H_2O$$

enthalten. Das Wasser entweicht bei 110°.

Das Calciumsalz wird ebenfalls in schwerlöslichen weissen Krystallnadeln erhalten. Die Analyse des vacuumtrocknen Salzes ergab die Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix}C_{11}H_7\\C_{11}H_7\end{matrix}\right\}\overset{II}{Ca}\left\{\begin{matrix}O_2\\O_2\end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Bei 110° wird das Salz ebenfalls vollkommen trocken.

Das Kupfersalz und Bleisalz sind beziehungsweise grüne und weisse Fällungen.

Sehr charakteristisch für die Säure ist ihr Verhalten bei der Destillation mit Aetzbaryt. Den Ueberlieferungen der Benzoësäure getreu, spaltet sich die Menaphtoxylsäure in diesem Processe in Kohlensäure und Naphtalin;

$$C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_8 + CO_2$$

Das so erhaltene Naphtalin zeigt den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des durch Destillation der Steinkohle gewonnenen.

Destillirt man das Calciumsalz der Säure, so entsteht ein aromatisches Oel, welches langsam zu Krystallen erstarrt, wahrscheinlich das Keton der Reihe.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure bildet sich eine schöne Nitrosäure; kocht man die Säure mit starker Salpetersäure, so entsteht ein schwer löslicher krystallinischer Körper, welcher nicht mehr sauer ist.

Noch mögen hier einige Versuche über das der Säure entsprechende Chlorid und einige von diesem Chloride abgeleitete Körper kurz Erwähnung finden.

Mischt man etwa vier Theile geschmolzener und nach dem Erkalten gepulverter Menaphtoxylsäure mit fünf Theilen Phosphorpentachlorid, so wirken die beiden Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander. Die Mischung verflüssigt sich und entwickelt bei gelindem Erwärmen reichliche Mengen von Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Der Siedepunkt steigt alsdann plötzlich nahezu bis auf 300°. Was zwischen 296° und 298° überdestillirt, ist das reine Chlorid der Menaphtoxylsäure, dessen Siedepunkt ziemlich genau bei

Digitized by Google

297,5° liegt. Das *Menaphtoxylchlorid* ist bei Mitteltemperatur eine schwere Flüssigkeit, bei niederer Temperatur aber starr; es hat die Zusammensetzung

$$C_{11}H_7OCl$$

und verhält sich wie die Chloride der aromatischen Säuren im Allgemeinen. An der Luft absorbirt es Feuchtigkeit und wandelt sich unter Entwickelung von Salzsäure nach und nach in Menaphtoxylsäure. Zusatz von Wasser bewirkt die Umwandlung augenblicklich. Mit Ammoniak in Berührung liefert das Chlorid das *Menaphtoxylamid* mit allen Eigenschaften, welche dem durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf das Nitril entstandenen angehören.

Wird das Menaphtoxylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Anilin versetzt, so scheidet sich in kurzer Frist eine weisse seideglänzende Krystallmasse aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Diese Substanz ist das *Menaphtoxylphenylamid.*

$$C_{17}H_{13}NO = \left.\begin{matrix} C_{11}H_7O \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 160°.

Lässt man statt der Anilinlösung eine Lösung von Naphtylamin auf das Menaphtoxylchlorid einwirken, so entsteht die entsprechende naphtylirte Verbindung, das *Menaphtoxylnaphtylamid*

$$C_{21}H_{15}NO = \left.\begin{matrix} C_{11}H_7O \\ C_{10}H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Benzol, schwerlöslich in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 244° (corr.).

Durch Behandlung des Chlorids mit absolutem Alkohol entsteht der *Aethyläther der Menaphtoxylsäure.*

$$C_{13}H_{12}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{11}H_7O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O.$$

Aromatische in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei 309° (corr.) siedend.

Digitized by Google

Noch mögen hier einige Beobachtungen über das *Anhydrid der Menaphtoxylsäure* kurz Erwähnung finden. Es wurde nach dem bekannten Gerhardt'schen Verfahren dargestellt. Ich habe mich mit Vortheil des bei 110° getrockneten Calciumsalzes bedient, welches mit einer aequivalenten Menge des Chlorids gemischt und längere Zeit bei 140° erhalten wurde. Das Product der Reaction wurde zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol behandelt. Der Rückstand löste sich in einer kleinen Menge siedenden Benzols, welches beim Erkalten das Anhydrid in kleinen prismatischen Krystallen absetzt. Das Anhydrid der Menaphtoxylsäure schmilzt bei 145°; es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, löst sich aber ziemlich leicht in Aether und in Benzol. Seine Zusammensetzung ist

$$C_{22}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_{11}H_7O \\ C_{11}H_7O \end{matrix}\Big\}O.$$

Schliesslich will ich noch zweier Versuche gedenken, die mich mehrfach beschäftigt haben, ohne dass ich bisher im Stande gewesen wäre, sie zum Abschluss zu bringen. Sie betreffen die Darstellung des der Menaphtoxylsäure zugehörigen Aldehyds durch Destillation eines Menaphtoxylates mit einem ameisensauren Salze, und endlich die Ueberführung des Cyannaphtyls in das wasserstoffreichere primäre Monamin der Menaphtanreihe. Ich habe kleine Mengen beider Verbindungen in der Hand gehabt, allein es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige Umsetzungen, dass ich bis jetzt weder den Aldehyd noch das Monamin habe charakterisiren können.

Die Säure, von der ich in der vorstehenden Note ein Bild zu geben versucht habe, ist, seit ich die Entdeckung derselben der Akademie mitgetheilt habe, auf einem anderen und offenbar besseren Wege als dem von mir eingeschlagenen erhalten worden. Durch Destillation von naphtalinsulfosaurem Kalium und Cyankalium hat V. Merz*) ein Oel erhalten, welches die Zusammensetzung und auch die Eigenschaften der von mir

*) Zeitschr. f. Chem. 1868, p. 33.

Digitized by Google

durch Behandlung des Naphtylamins mit Oxalsäure gewonnenen Cyannaphtyls besitzt.

$$C_{10}H_7KSO_3 + KCN = K_2SO_3 + C_{10}H_7CN.$$

Nach den von V. Merz veröffentlichten Angaben halte ich beide Körper für identisch. Mit Natriumhydrat behandelt liefert dieses Nitril eine Säure, welche V. Merz *Naphtalincarboxylsäure* nenut. Der von V. Merz ausgesprochenen Vermuthung, dass diese Säure mit der von mir beobachteten identisch ist, pflichte ich ebenfalls bei, obwohl noch einige kleine Abweichungen in unseren Beobachtungen aufzuklären sind. V. Merz giebt den Schmelzpunkt der von ihm dargestellten Säure zu 140° an; die von mir untersuchte schmilzt bei 160°. Der Sicherheit wegen habe ich, nachdem ich die Angabe von Merz gelesen hatte, die Bestimmung des Schmelzpunkts der Säure noch mehrmals wiederholt, aber stets mit demselben Resultate. Vielleicht würde eine neue Schmelzpunkt-Bestimmung der aus naphtalinsulfosaurem Kalium dargestellten Säure nach mehrfachem Umkrystallisiren ein übereinstimmendes Ergebniss liefern.

XI.

Ueber Isomerien in der Reihe der Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether.

Von

A. W. Hofmann.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Jan. 1868.)

1) Das Senföl der Aethylreihe.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Isomeren der Nitrile, welche der Akademie in jüngster Zeit vorgelegt wurden, konnten nicht verfehlen, meine Blicke auf andere verwandte Körperclassen zu richten, um in ihnen ähnliche Isomerien aufzusuchen. Die Erwartungen, zu denen ich mich bereits vor einigen Monaten berechtigt glaubte, haben gelegentlich einer meiner letzten Mittheilungen in folgenden Worten Ausdruck gefunden *):

*) Monatsber. f. 1867, p. 665.

Digitized by Google

„Schliesslich sei mir noch gestattet, auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer isomeren Reihe von Sulfocyanüren hinzuweisen. Bereits hat Herr Cloëz dargethan, dass die Einwirkung des Chlorcyans auf Kaliumäthylat die Bildung eines Aethylcyanats bedingt, dessen Eigenschaften von denen des von Herrn Würtz entdeckten vollkommen abweichen. Vergleicht man andererseits die Sulfocyanüre des Methyls und Aethyls mit denen des Allyls und Phenyls, so lässt sich nicht bezweifeln, dass wir hier den Repräsentanten zweier wesentlich verschiedener Körpergruppen gegenüberstehen, und dass die Glieder der Methyl- und Aethylreihe, welche dem Senföl und dem Sulfocyanphenyl entsprechen, noch zu entdecken sind. Versuche, mit denen ich eben beschäftigt bin, werden ermitteln, ob sich diese Körper nicht vielleicht durch die Einwirkung des Jodmethyls, und des Jodäthyls auf das Schwefelcyansilber erhalten lassen."

Diese Versuche sind seit jener Zeit zu Ende geführt worden, allein die Hoffnung, welche ich aussprach, hat sich nicht erfüllt. Trocknes Schwefelcyansilber wird viel weniger leicht von den Alkoholjodiden angegriffen als Cyansilber. Die Mischung färbt sich in Folge von Jodsilberbildung schnell gelb, allein es bedarf einer längeren Digestion im Wasserbade, ehe sich die Reaction vollendet. Wird das Product der Einwirkung der Destillation unterworfen, so gehen die gewöhnlichen längst bekannten Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether über, welche von Herrn Cahours entdeckt worden sind. Die Versuche wurden in der Aethyl- und Amylreihe ausgeführt und die erhaltenen Aether mit den durch Destillation von Schwefelcyankalium beziehungsweise mit äthyl- und amylschwefelsaurem Kalium dargestellten Flüssigkeiten verglichen. Im Siedepunkt und Geruch, sowie in ihrem ganzen chemischen Verhalten stimmten die nach beiden Methoden gewonnenen Körper vollkommen mit einander überein.

Das Misslingen dieser Versuche konnte indessen meine Ueberzeugung, dass es *zwei* Körperreihen von der Zusammensetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether gebe, nicht erschüttern. Es handelte sich nur darum, den geeigneten Weg für die Erzeugung der neuen Isomeren aufzufinden.

Digitized by Google

Ich bin so glücklich gewesen, gleich bei einem der ersten Anläufe die richtige Fährte zu treffen und erlaube mir der Akademie schon heute einige Thatsachen mitzutheilen, welche meine Versuche festgestellt haben.

Diese Versuche schliessen sich direct an ältere Beobachtungen an. Vor mehr als zwanzig Jahren erhielt ich durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Anilin einen schön krystallisirten Körper, welcher nach einander mit den Namen: *Sulfocarbanilid*, *Diphenylsulfocarbamid* und *geschwefelter Diphenylharnstoff* bezeichnet worden ist. Etwa zehn Jahre später ist mir dieser Körper von Neuem durch die Hände gegangen. Ich fand nämlich, dass er sich durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure unter Abspaltung von einem Molekül Anilin in *Sulfocyanphenyl* verwandelt. Diese letztere Verbindung gleicht in ihrem Geruch, namentlich aber in ihrem Verhalten zu den Ammoniaken, dem ätherischen Oele des schwarzen Senfes in so hohem Grade, dass ich keinen Anstand nahm, sie als das Senföl der Phenylreihe zu bezeichnen.

Es nimmt mich jetzt fast Wunder, dass ich nicht damals schon die in der Phenyl- und bald darauf in der Naphtylreihe ausgeführten Versuche auch in der Aethylreihe und deren Homologen angestellt habe, um so mehr, als das Studium der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Amylamin und Aethylamin mir so zu sagen das Material für diese Untersuchungen in die Hände geliefert hatte. Im Lichte der jüngsten Erfahrungen betrachtet, gewannen diese Versuche ein neues Interesse, denn ich zweifelte nicht länger, dass die Reaction, mittelst deren ich das Sulfocyanphenyl erhalten hatte, in entsprechender Weise auf die Abkömmlinge des Methyl-, Aethyl- und Amylalkohols angewendet, mir die gesuchten Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffsäureäther dieser Alkohole liefern würde. Der Versuch hat meine Erwartungen bestätigt.

Versuche in der Aethylreihe.

Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Aethylamin hatte ich schon früher, gelegentlich einiger entsprechender Versuche mit dem Amylamin, obwohl nur wenig ein-

Digitized by Google

gehend, untersucht. Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen und bin dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Eine alkoholische Lösung von Aethylamin erwärmt sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff, und aus der neutral gewordenen Flüssigkeit krystallisiren, sofern die Aethylaminlösung hinreichend concentrirt war, prächtige sechsseitige Tafeln. Diese Krystalle, welche bei 103° schmelzen und bei gelindem Erwärmen theilweise ohne Zersetzung sublimiren, sind das *Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbaminsäure.*

$$2\left[\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\Big] + CS_2 = \begin{matrix}[(CS)(C_2H_5)HN]\\[(C_2H_5)(H_2N]H]\end{matrix}\Big\}S.$$

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Natronlauge versetzt, liefert es unter Aethylaminentwickelung das Natriumsalz der Aethylsulfocarbaminsäure. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure scheidet sich die Säure in klaren, auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeltropfen aus, welche nach einiger Zeit zu fettigen Krystallen erstarren. Wird mehr Salzsäure zugesetzt, so lösen sich diese Tropfen unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff auf, die Flüssigkeit enthält alsdann nur noch chlorwasserstoffsaures Aethylamin.

Durch die anhaltende Einwirkung der Wärme erleidet das äthylsulfocarbaminsaure Aethylamin eine wesentliche Veränderung; schon beim Erhitzen im Wasserbade entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoffgas. Noch leichter erfolgt die Abscheidung des Gases, wenn die alkoholische Lösung unter Druck bis auf 110 oder 120° erhitzt wird. Verdampft man, sobald der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so bleibt ein ölartiges Liquidum zurück, welches gleichfalls leicht zu Krystallen erstarrt. Diese Krystalle schmelzen schon bei 77°; sie lösen sich ebenfalls in Alkohol und unterscheiden sich von dem äthylsulfocarbaminsauren Aethylamin dadurch, dass sie in Wasser viel weniger löslich sind. Salzsäure löst sie auf; die Lösung liefert mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag. Die neue Substanz ist das *Diäthylsulfocarbamid* oder der *geschwefelte Diäthylharnstoff*, dessen Bildung durch folgende Gleichung gegeben ist.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}[(\overset{II}{CS})(C_2H_5)HN]\\ [(C_2H_5)H_2N]H\end{matrix}\right\}S = H_2S + \left.\begin{matrix}(\overset{II}{CS})\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Wird das Diäthylsulfocarbamid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so entwickelt sich schon beim gelinden Erwärmen ein Dampf von stechendem Senföl-Geruch, welcher sich zu einer gelben Flüssigkeit verdichtet. Wasserfreie Chlorwasserstoffsäure wirkt wie die Phosphorsäure. Bei der Rectification wird die gelbe Flüssigkeit farblos und zeigt bei 134° einen constanten Siedepunkt. Dieser Körper hat ein dem des Wassers nahezu gleiches specifisches Gewicht und besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie das Sulfocyanäthyl, welches man durch Destillation von Schwefelcyanmetallen mit äthylschwefelsaurem Kalium erhält. Die neue Verbindung bildet sich also, der entsprechenden Phenylverbindung ähnlich, durch Abspaltung von Aethylamin aus dem geschwefelten Diäthylharnstoff.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{II}{CS})\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)\\ H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(\overset{II}{CS})\\ (C_2H_5)\end{matrix}\right\}N.$$

Sie unterscheidet sich aber von dem ihr gleichzusammengesetzten Sulfocyanäthyl in allen ihren Eigenschaften. Der Siedepunkt des neuen Körpers liegt um 13 Grade niedriger als der des bekannten Sulfocyanäthyls; mit der Hand in Berührung gebracht, erzeugt derselbe einen brennenden Schmerz, sein Geruch ist stechend und reizt zu Thränen, Eigenschaften, welche dem Sulfocyanäthyl nicht angehören. Am auffallendsten aber zeigt sich der Unterschied im Verhalten zu den Ammoniaken. Während das gewöhnliche Sulfocyanäthyl von dem Ammoniak und seinen basischen Abkömmlingen gar nicht oder nur schwierig verändert wird, fixirt der neue Körper das Ammoniak und seine Derivate mit der allergrössten Leichtigkeit.

In der That liegt hier eine Verbindung vor, welche sich sowohl ihren physikalischen Eigenschaften, als auch ihrem chemischen Verhalten nach dem Senföl direct an die Seite stellt. Ich habe bei dieser Gelegenheit Will's schöne Arbeit

Digitized by Google

über dieses Oel von Neuem gelesen; und ich will schon hier anführen, dass, soweit sich bisher meine Versuche erstreckt haben, der Parallelismus zwischen den beiden Substanzen ein vollkommener ist. Desshalb will ich auch die in diesem Aufsatze beschriebene Verbindung der Kürze halber mit dem Namen *Aethylsenföl* bezeichnen.

Von den zahlreichen Abkömmlingen des Aethylsenföls, mit denen ich im Laufe dieser Versuche bekannt geworden bin, sollen hier nur noch einige seiner Verbindungen mit den Ammoniaken kurz erwähnt werden.

Unter dem Einfluss des Ammoniaks selbst erstarrt das Aethylsenföl nach kurzer Zeit zu einer schönen Krystallmasse von *Aethylsulfocarbamid* oder *geschwefeltem Aethylharnstoff*,

$$(\overset{\text{II}}{\text{CS}})(C_2H_5)N + H_3N = \left.\begin{matrix}(\overset{\text{II}}{\text{CS}})\\ (C_2H_5)H\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2,$$

welcher wie das Thiosinnamin der Allyl- und Phenylreihe schwach basische Eigenschaften besitzt, sich in Chlorwasserstoffsäure löst und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag liefert. Diese Krystalle schmelzen bei 89°, sie lösen sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser.

Durch Zusammenbringen mit Aethylamin wird die Verbindung zurückgebildet, aus der das Aethylsenföl ursprünglich entstanden war, nämlich das *Diäthylsulfocarbamid* oder der *geschwefelte Diäthylharnstoff*

$$(\overset{\text{II}}{\text{CS}})(C_2H_5)N + (C_2H_5)H_2N = \left.\begin{matrix}(\overset{\text{II}}{\text{CS}})\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2.$$

Noch habe ich die Verbindungen des Aethylsenföls mit dem Methylamin, das *Methyläthylsulfocarbamid* oder den *geschwefelten Methyläthylharnstoff*

$$(\overset{\text{II}}{\text{CS}})(C_2H_5)N + (CH_3)H_2N = \left.\begin{matrix}(\overset{\text{II}}{\text{CS}})\\ (CH_3)(C_2H_5)\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2,$$

und mit dem Anilin, das *Aethylphenylsulfocarbamid* oder den geschwefelten Aethylphenylharnstoff

Digitized by Google

$$(\overset{II}{CS})(C_2H_5)N + (C_6H_5)H_2N = \left.\begin{matrix}(\overset{II}{CS})\\(C_2H_5)(C_6H_5)\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

dargestellt.

Die erstere Verbindung bildet schöne in Wasser, Alkohol und Salzsäure lösliche Krystalle, welche bei 54° schmelzen.

Der gemischte Sulfoharnstoff der fetten und aromatischen Reihe ist besonders durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher er krystallisirt. Er hat mich schon desshalb interessirt, weil ich ihn mit einer isomeren Verbindung vergleichen konnte, welche sich bildet, wenn man Aethylamin mit Phenylsenföl zusammenbringt. Sie ist nicht weniger krystallinisch, unterscheidet sich aber in ihren Eigenschaften völlig von dem aus Anilin und Aethylsenföl erhaltenen Körper. Dieser letztere schmilzt bei 145°, während der Schmelzpunkt des aus Phenylsenföl und Aethylamin gebildeten Harnstoffs bei 97° liegt. Auch in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln und namentlich zur Salzsäure, sind beide Körper durchweg verschieden, so dass wir also hier offenbar einen ähnlichen Fall von Isomerie vor uns haben wie sie in der Reihe der sauerstoffhaltigen Harnstoffe bereits mehrfach beobachtet worden ist.

Um die Ergebnisse dieser Versuche noch weiter zu präcisiren, habe ich sie in der Methyl- und Amylreihe wiederholt. Es würde mich zu weit führen, wollte ich im Einzelnen meine Beobachtungen anführen. Es reicht hin zu bemerken, dass man bei Anwendung von Methylamin statt Aethylamin die beschriebenen Erscheinungen in derselben Reihenfolge beobachtet wie beim Aethylamin, nämlich Bildung von *methylsulfocarbaminsaurem Methylamin*, von *geschwefeltem Dimethylharnstoff* und endlich von *Methylsenföl*. Letzteres ist eine stechend nach Meerrettig riechende Flüssigkeit, welche bei 120°, also bei etwa 13° niedriger als das mit ihr isomere Sulfocyanmethyl, siedet. Die Fähigkeit, mit den Ammoniaken Verbindungen einzugehen, tritt bei dem Methylkörper nicht weniger scharf hervor als bei der Aethylverbindung.

In der Amylreihe sind die Erscheinungen schon etwas weniger bestimmt ausgesprochen. Das *amylsulfocarbaminsaure*

Digitized by Google

Amylamin bildet sich, wie ich schon früher gezeigt habe, mit grosser Leichtigkeit. Der Uebergang in *Diamylsulfocarbamid* und die Verwandlung des letzteren in *Amylsenföl* erfolgt etwas schwieriger. Ich habe mir in der That das letztere, eine bei etwa 180° siedende Flüssigkeit, vollkommen rein in hinreichender Menge noch nicht verschaffen können. Sein Geruch, wie sich diess aus seiner Stellung im Systeme der Verbindungen erwarten liess, ist weniger stark ausgesprochen als der der kohlenstoffärmeren, also flüchtigeren Homologen. Auch das Verbindungsbestreben für die Ammoniake ist etwas abgeschwächt, ich habe gleichwohl eine prächtig krystallisirte Verbindung mit dem Ammoniak selbst erhalten.

Ich hoffe, dass es mir vergönnt sein möge, die Geschichte der in diesem Aufsatze verzeichneten Körper durch einige weitere Versuche zu vervollständigen, allein die angeführten Thatsachen dürften hinreichen, die Existenz zweier Reihen von Verbindungen, welche die Zusammensetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether besitzen, festgestellt zu haben. In der Methyl-, Aethyl- und Amylgruppe sind wir bereits mit den Gliedern beider Reihen bekannt; in der Allyl- und Phenylgruppe sind bisher nur die Senföle nachgewiesen, allein man kann nicht bezweifeln, dass fernere Versuche auch die Körper kennen lehren werden, welche in den letztgenannten Gruppen den gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aethern entsprechen.

Wollte man sich schon jetzt über die verschiedene Constitution der Glieder beider Reihen Rechenschaft geben, so wäre wohl die einfachste Auffassung, die Verkettung der Kohlenstoffatome als in dem einen Fall durch den Schwefel, im andern durch den Stickstoff bewerkstelligt anzunehmen. Um den einfachsten Fall, nämlich das Glied der Methylreihe zu beleuchten, so würde das Kohlenstoffatom der Methylgruppe in der alten Verbindung mit dem Schwefel, in der neuen Verbindung mit dem Stickstoff vereinigt sein. Diese Auffassung findet eine Stütze, sowohl in der Bildungsweise, als auch in den Zersetzungen beider Körper. Ich behalte mir vor, in einer späteren Mittheilung auf diese Frage zurückzukommen.

Schliesslich darf hier nicht unbemerkt bleiben, dass sich

Digitized by Google

nach einer Angabe von Schlagdenhauffen*) bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylamin neben Schwefelwasserstoff, Sulfocyanäthyl bilden soll und zwar nach der Gleichung

$$(C_2H_5)H_2N + CS_2 = C_2H_5CNS + H_2S.$$

Ich habe die fragliche Reaction mehrfach ausgeführt, weil es nicht unwahrscheinlich schien, dass sich auf diesem Wege das von mir oben beschriebene Aethylsenföl bilden könne. Allein ich habe weder das gewöhnliche Schwefelcyanäthyl, noch die isomere Verbindung auf diese Weise erhalten können. Wohl habe auch ich stets die Entwickelung von Schwefelwasserstoff beobachtet, allein als complementäres Product hat sich in meinen Versuchen nie etwas anderes als Diäthylsulfocarbamid gebildet.

XII.

Ueber das Verhalten des Cyansilbers zum Schwefelchlorür.

Von

R. Schneider.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Jan. 1868.)

Werden in eine Auflösung von 1 Th. Schwefelchlorür in etwa 10—12 Th. trockenen Schwefelkohlenstoffs 2 Th. trockenes Cyansilber eingetragen, so findet nicht sofort, aber nach kurzer Zeit Einwirkung statt und zwar unter Erwärmung, die sich, wenn man nicht für Abkühlung sorgt, leicht bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs steigert. Nach beendigter Einwirkung und während des Erkaltens des Schwefelkohlenstoffs scheiden sich aus diesem kleine, lebhaft glänzende, farblose Krystallblätter in grosser Menge ab. Nachdem man dieselben durch mässiges Erwärmen des Gefässes wieder in Lösung gebracht hat, filtrirt man schnell von dem unlöslichen Rückstande ab, welcher letztere wesentlich aus Chlorsilber (mit wenig schwefelhaltiger organischer Substanz) besteht.

*) Journ. de pharm. [3] 34, 175.

Digitized by Google

Aus dem erkaltenden Filtrat scheiden sich nun jene farblosen Krystallblättchen in solcher Menge aus, dass dasselbe zu einem dünnen Brei erstarrt. Man presst die Krystalle, nachdem man den Schwefelkohlenstoff davon abgegossen hat, schnell zwischen starken Lagen von ganz trockenem Fliesspapier ab und erhält auf diese Weise eine vollkommen farblose, prachtvoll atlasglänzende Krystallmasse, die einen stechend riechenden, die Augen heftig zu Thränen reizenden Dampf ausstösst. Dieselbe ist dadurch ausgezeichnet, dass sie sehr bald — selbst bei der Aufbewahrung im zugeschmolzenen Glasrohr — eine hellgelbe, allmählich eine dunkelgelbe Farbe annimmt. Das Licht scheint auf diese Veränderung keinen wesentlichen Einfluss auszuüben.

Die Zusammensetzung dieser Krystallmasse ist gewissen Schwankungen unterworfen, doch nähert sich dieselbe im Allgemeinen der Zusammensetzung des Rhodans, ohne indess genau mit derselben übereinzustimmen: die bis jetzt ausgeführten Analysen haben nämlich stets etwas mehr Stickstoff und Kohlenstoff und etwas weniger Schwefel ergeben, als der Formel des Rhodans entspricht. — Wasserstoff ist in der fraglichen Substanz nicht enthalten.

Wird die nach mehrtägiger Aufbewahrung in einem dicht verschlossenen Gefäss gelb gewordene Krystallmasse unter Abhaltung der atmosphärischen Feuchtigkeit vorsichtig auf 25 bis 30° C. erwärmt, so giebt sie einen reichlichen Sublimat von schönen, farblosen, blättrigen Krystallen, die den stechenden und penetranten Geruch der ursprünglichen Krystallmasse besitzen. Dieselben bestehen aus *Einfach-Schwefelcyan* (C_2N_2S), — dem interessanten Körper, der zuerst von Lassaigne beobachtet und der in neuerer Zeit von Linnemann näher untersucht worden ist.

Der Rückstand von der Sublimation ist ein geruchloses, lichtorangerothes, vollkommen krystallinisches Pulver: derselbe zeigt nach dem Auskochen mit Schwefelkohlenstoff (wodurch eine sehr geringe Menge einer schwefelreichen Substanz ausgezogen wird) die Zusammensetzung des Körpers, der von Berzelius als *Xanthan* ($C_2N_2S_3$) bezeichnet und der von ihm

Digitized by Google

in gewissen organischen Verbindungen als Radical angenommen wurde.

Hiernach erscheint die ursprüngliche farblose Krystallmasse als ein Gemenge aus Einfach-Schwefelcyan und einem Körper von der Zusammensetzung des Xanthans und es scheint das Gelbwerden derselben dadurch bedingt zu sein, dass das Xanthan aus seinem (in Schwefelkohlenstoff) löslichen, farblosen Zustand in seine unlösliche (orangerothe) Modification übergeht, was bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen schneller (und zwar unter einer schwachen Fulminations-Erscheinung) stattfindet.

Die orangerothe Verbindung ist vollkommen geruch- und geschmacklos und vollkommen unlöslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelblicher Farbe aufgelöst und durch Wasser aus dieser Lösung, wie es scheint unverändert, wieder gefällt. Beim Erhitzen in einer kleinen Retorte giebt sie Schwefel und Schwefelkohlenstoff in reichlicher Menge aus unter Hinterlassung eines schmutzig gelben schwefelfreien, äusserlich dem Mellon ähnlichen Pulvers, welches sich beim stärkeren Erhitzen vollständig in gasförmige Producte zersetzt. Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers ist der Verfasser eben beschäftigt.

XIII.

Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak.

Von

Dr. Wilh. Fried. Gintl,

Assistenten am k. k. chemischen Laboratorium der Universität zu Prag.

(Im Ausz. a. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. März 1868)

Die Existenz von Verbindungen des Ammoniaks mit gepaarten Cyanmetallen wurde bereits von Bunsen, Monthiers und anderen nachgewiesen, und namentlich hat Bunsen*)

*) Poggendorff, Ann. d. Physik u. Chem. **34**, 136.

Digitized by Google

einige derselben einer genaueren Untersuchung unterworfen. Dessgleichen hat Reynoso*) solche Verbindungen, u. z. speciell die des Ferro- und Ferridcyan-Nickels dargestellt, analysirt und für sie Formeln aufgestellt. Meine Arbeiten, die ich bereits vor drei Jahren, leider ohne Kenntniss der Untersuchungen von Reynoso begonnen habe, beschränkten sich auf die Producte der Einwirkung von Ferrocyankalium auf ammoniakalische Nickel- und Kobaltoxydul-Salzlösungen, und zwar habe ich zunächst die nickelhaltigen Verbindungen genauer untersucht. Die Resultate meiner Arbeiten sind folgende: Versetzt man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung eines beliebigen Nickeloxydulsalzes mit Ferrocyankalium in nicht zu grossem Ueberschusse, so tritt, wie das schon Reynoso in seiner oben erwähnten Abhandlung angiebt, unter Verwandlung der ursprünglich intensiv blauen Farbe der Flüssigkeit, in eine schwach röthliche, alsbald die Ausscheidung kleiner nadelförmiger Kryställchen ein, welche eine ausgesprochene amethystrothe Farbe und einen lebhaften Seidenglanz zeigen.

Bei Anwendung einer bezüglich ihres Nickelgehalts ziemlich verdünnten Lösung, findet die Ausscheidung dieser Krystalle ziemlich langsam, oft erst nach 10—12 Stunden statt, und es gelingt auf diese Weise, Krystalle von ziemlich grossen Dimensionen zu erhalten, die dann auch eine intensivere Färbung zeigen, als sie bei den äusserst zarten, aus concentrirten Lösungen abgeschiedenen Kryställchen wahrnehmbar ist. Hatte man die Nickeloxydulsalzlösung nur mit so viel Ammoniak versetzt, dass dessen Menge eben hinreicht, den entstandenen Niederschlag wieder aufzulösen, und bringt man nun Ferrocyankalium hinzu, so entsteht sofort ein grünlichweisser Niederschlag, der völlig amorph ist, sich aber auf Zusatz von Ammoniak ziemlich rasch in jenen krystallinischen Körper verwandelt, wie er aus einer Ueberschuss von Ammoniak enthaltenden Lösung von Anbeginn erhalten werden kann. Derselbe grünlich-weisse Körper entsteht auch ziemlich leicht, wenn man eine, die genannten amethystrothen Kryställchen enthaltende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, oder diese selbst

*) Compt. rend. t. 40, 409—412.

Digitized by Google

mit Wasserüberschuss behandelt. Unter Umständen, wo die in Verwendung gezogene Nickeloxydulsalzlösung keinen genügenden Ammoniakzusatz erhalten hat, können begreiflicher Weise beide genannten Körper gleichzeitig entstehen, und es werden dann Niederschläge zu Stande kommen, welche je nach dem Vorherrschen der einen oder der anderen Verbindung eine zwischen Grün und Violett schwankende Mischfarbe zeigen. Durch Säuren werden diese aus ammoniakalischen Nickeloxydulsalzlösungen erhaltenen Körper sehr rasch verändert und nehmen bei genügendem Säurezusatz im Allgemeinen jene blassapfelgrüne Färbung an, wie sie dem gewässerten Einfach-Cyaneisen-Nickel, in welches sie sich hierbei verwandeln, zukommt, während sich umgekehrt dieses auf Zusatz von Ammoniak in die oben genannten amethystrothen Kryställchen überführen lässt. Andere Erscheinungen habe ich bei der Einwirkung von Ferrocyankalium auf ammoniakalische Nickeloxydulsalzlösungen nicht beobachtet. Behufs der Analyse der hier entstehenden Verbindungen stellte ich mir zunächst eine grössere Menge der krystallisirbaren violetten Verbindung dar. Ich verfuhr wie folgt: Eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul, das durch Auflösen von reinem, auf geeignete Weise von Verunreinigungen mit Kupfer, Arsen, Eisen, Zink und Kobalt befreitem Nickeloxydulhydrat in einer zureichenden Menge von Schwefelsäure, und auskrystallisiren lassen, erhalten worden war, wurde mit dem 10fachen Volumen von Aetzammoniakflüssigkeit (0,910 sp. Gew.) versetzt, und die so erhaltene dunkel lasurblau gefärbte Flüssigkeit mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Es wurde nunmehr eine $^1/_{10}$ des Gesammtvolums der Flüssigkeit betragende Menge einer kalt gesättigten Lösung von reinem Ferrocyankalium zugemischt, und das Gemenge in einem wohlbedeckten Gefässe ruhig stehen gelassen. Nach circa 24 Stunden hatten sich aus dieser Flüssigkeit grosse, mitunter zolllange, spiessige Krystalle von prächtig dunkelamethystrother Farbe abgeschieden. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit Aetzammoniakflüssigkeit gewaschen und endlich zwischen einigen Lagen Fliesspapiers wiederholt und so lange gepresst, bis eine fast vollkommen

Digitized by Google

trockene Masse resultirte. Diese wurde so rasch als thunlich zu Pulver zerrieben, und in wohl verschliessbare, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhrchen gefüllt. So dargestellt bildet die Substanz ein lebhaft violettes Pulver, das frei an der Luft liegen gelassen sich ziemlich rasch verändert und unter Verlust von Ammoniak eine lichtgrüne Farbe annimmt, die sich aber bei weiterem Liegen an der Luft unverändert erhält. Erwärmen beschleunigt die Zersetzung wesentlich, und es resultirt bei längerem Trocknen, bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur, ein dunkelbraun gefärbtes Pulver, das endlich bei höherer Temperatur sich unter Bildung von Cyanammonium und Wasser völlig zersetzt und schliesslich unter lebhaftem Erglühen ein äusserst voluminöses schwarzes Pulver hinterlässt, das Eisen, Nickel und Kohlenstoff enthält. Setzt man eine grössere Partie der ursprünglichen Verbindung (am besten in grösseren zusammengeballten Stücken, wie sie durch Pressen der erhaltenen Krystalle resultiren) rasch und durch nicht zu lange Zeit einer Temperaturerhöhung von 100° C. aus, so verwandelt sich die Masse nur an den äusseren Schichten in die erwähnte grüne, beziehungsweise braune Verbindung, im Innern der einzelnen dichteren Stücke findet sich aber eine Partie eines Körpers, der eine deutlich blaue Farbe zeigt, und einen ziemlich hohen Grad von Beständigkeit besitzt, so dass man denselben frei an der Luft liegen lassen kann, ohne dass er sich sehr rasch verändert. Durch diese Eigenthümlichkeit unterscheidet sich dieser Körper wesentlich von der ursprünglichen violett gefärbten Verbindung, und es ist kein Zweifel, dass er ein Zersetzungsproduct derselben ist; eine Annahme, für welche auch der Umstand spricht, dass er beim Erwärmen sofort unter Ammoniakverlust sich braun färbt, ohne vorher eine grüne Farbe anzunehmen. Dieselbe blaue Verbindung entsteht auch, wenn man die ursprüngliche violette Verbindung in einem Strome trockenen Ammoniakgases einer nicht über 60° C. steigenden Temperaturerhöhung aussetzt. Beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure erleidet die ursprüngliche violette Verbindung ähnliche Veränderungen wie beim Trocknen an der Luft. Sie färbt sich auch hier, und begreiflich, weit rascher, grün, und geht endlich,

Digitized by Google

zumal wenn man durch Anwendung von concentrirter Schwefelsäure für eine kräftige Wasserentziehung gesorgt hat, eben auch in jene braune Verbindung *) über, wie sie ausserhalb des Vacuums durch Erwärmen resultirt. Dagegen habe ich einen Uebergang derselben in die oben erwähnte blaue Verbindung bei den Veränderungen im Vacuum nie beobachtet.

Wasser und verdünnte Säuren verändern sowohl die ursprünglich violette Verbindung, als auch zum Theile deren Zersetzungsproducte sehr rasch. So entsteht durch Einwirkung von Wasser auf die violette Verbindung sowohl als auch auf den erwähnten blauen Körper jene grüne Verbindung, wie sie beim Liegen der ursprünglichen Verbindung an der Luft oder über Schwefelsäure im Vacuum zu Stande kommt, während verdünnte Säuren sowohl die ursprüngliche violette, als auch die erwähnte blaue, so wie die grüne und braune Verbindung durch Entziehung von Ammoniak in gewässertes Einfach-Cyaneisen-Nickel verwandeln. Weder ersteres noch letztere bringen sonach die Verbindung in Lösung, dagegen ist in ammoniakhaltigem Wasser, durch welches, wenn dessen Ammoniakgehalt zureichend ist, sämmtliche Zersetzungsproducte wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt werden, diese merklich löslich. Der Grad ihrer Löslichkeit nimmt aber in dem Masse ab, als der Ammoniakgehalt der Flüssigkeit zunimmt, so dass in einem mit Ammoniakgas völlig gesättigten Wasser sich eben auch nur Spuren der Verbindung in Lösung erhalten. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Verbindung durch Wasserentziehung sehr rasch braun und zersetzt dieselbe nach längerer Einwirkung, zumal bei gleichzeitigem Erwärmen unter Entwicklung von schwefliger Säure endlich vollständig. Eben so wirkt schmelzendes doppelt schwefelsaures Kali. Aetzende Alkalien entwickeln aus der

*) Diese durch vorsichtiges Trocknen in der Wärme oder im Vacuum über Schwefelsäure aus der violetten Verbindung dargestellte braune Substanz ist in hohem Grade hygroskopisch und färbt sich durch Wasseraufnahme sehr rasch grün. Dieses Verhalten ist völlig geeignet, diesem Körper unter Umständen eine praktische Verwendung in der Richtung zu verschaffen, in der man etwa wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd in Anwendung bringt.

Digitized by Google

Verbindung Ammoniak und hinterlassen Nickeloxydulhydrat, während zugleich die Ferrocyanverbindung des angewandten Alkali in Lösung geht. In Cyankalium ist die Verbindung leicht zu einer gesättigt gelb gefärbten Flüssigkeit löslich.

Die qualitative Analyse erwies: Eisen, Nickel, Cyan, Ammoniak und Wasser. Ich konnte trotz wiederholter Versuche in der, aus einer verdünnteren Lösung erhaltenen Verbindung weder die Gegenwart von Schwefelsäure, noch von Kali nachweisen.

Bei der quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile, die bei der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung, wie begreiflich eine ziemlich mühselige ist, wurde im Allgemeinen jeder Bestandtheil aus einer besondern Partie der Substanz bestimmt.

Die procentische Zusammensetzung der violetten Verbindung ergab:

Ferrocyan	29,63
Nickel	16,39
Ammoniak	29,77
Wasser	23,93
	99,72

Berücksichtigt man, dass die Analysen mit einer nicht völlig trockenen Substanz vorgenommen werden mussten, so wie dass derselben von dem Auswaschen mit Aetzammoniakflüssigkeit herrührend eine gewisse nicht zur Verbindung gehörige Menge Ammoniak anhängen musste, so wird die Formel $FeCy + 2(NiCy) + 6NH_3 + 9HO$, welche

Ferrocyan . . .	30,54 p.C.
Nickel	16,71 „
Ammoniak . . .	29,40 „
Wasser	23,34 „

verlangt, wohl gerechtfertigt erscheinen.

Blaue Verbindung.

Die für die Analyse bestimmte Partie dieser Verbindung wurde auf folgende Weise dargestellt: Es wurden mehrere grössere Klümpchen der violetten Verbindung, wie sie durch scharfes Pressen derselben erhalten worden waren, zwei Stunden einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Sie überzogen

Digitized by Google

sich dabei von oben her mit einer Schichte jenes braunen Körpers, der, wie erwähnt, beim Erhitzen der violetten Verbindung immer entsteht; im Innern der Masse fand sich aber eine Partie jener smalteblauen Verbindung, von deren allgemeinen Eigenschaften ich bereits im Vorhergehenden Erwähnung gethan habe. Diese wurde sorgfältig von der äussersten braunen Schichte und einer eingeschlossenen Partie noch unveränderter ursprünglicher Verbindung gesondert und zerrieben aufbewahrt.

Die procentische Zusammensetzung der Verbindung ergab sich

Ferrocyan . . .	39,21 p.C.
Nickel	21,36 „
Ammoniak . . .	25,62 „
Wasser	13,57 „

und hieraus berechnet sich für die Verbindung die Formel $FeCy + 2(NiCy) + 4NH_3 + 4HO$, welcher eine procentische Zusammensetzung von

Ferrocyan . . .	39,55 p.C.
Nickel	21,64 „
Ammoniak . . .	25,40 „
Wasser	13,40 „

entspricht.

Grüne Verbindung.

Das Material für die Analysen dieser Verbindung stellte ich durch Trocknen der violetten Verbindung im Vacuum über verdünnter Schwefelsäure dar. Das Trocknen der einzelnen Portionen wurde so lange fortgesetzt, bis sich kein weiterer Gewichtsverlust bemerken liess.

Die gefundene Zusammensetzung der in Rede stehenden Verbindung betrug:

Ferrocyan . . .	40,66 p.C.
Nickel	22,35 „
Ammoniak . . .	6,16 „
Wasser	30,75 „
	99,92 „

und aus dieser ergiebt sich die Formel: $FeCy + 2(NiCy) + NH_3 + 9HO$, welche

Digitized by Google

Ferrocyan . . .	40,45 p.C.
Nickel	22,13 „
Ammoniak . . .	6,49 „
Wasser	30,92 „

fordert.

Aehnliche, der obigen Zusammensetzung sehr nahe kommende Zahlen erhielt ich auch bei den Analysen jenes grünen Körpers, welcher beim längeren Liegen der violetten Verbindung an trockener Luft entsteht, sowie jenes, der durch Fällen einer mit zur Lösung des entstehenden Niederschlages eben nur zureichenden Ammoniakmenge versetzten Lösung eines Nickeloxydulsalzes mittelst Ferrocyankalium erhalten werden kann, so dass bezüglich der Identität dieser Körper mit der oben beschriebenen Verbindung kein Zweifel besteht.

Was endlich die Analyse des braunen Körpers betrifft, wie er durch Einwirkung höherer Temperatur oder durch Trocknen über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum aus jeder der im Vorhergehenden besprochenen Verbindungen erhalten werden kann, so ergab diese bei Substanzen von verschiedener Darstellungsweise ziemlich verschiedene Zahlen, und nur einmal erhielt ich bei der Analyse einer durch längeres Trocknen im Vacuum dargestellten Substanz Zahlen, die ziemlich gut auf die Formel $FeCy + 2(NiCy) + NH_3 + 4HO$ passten, welcher eine procentische Zusammensetzung von

Ferrocyan . . .	48,84 p.C.
Nickel	26,73 „
Ammoniak . . .	7,83 „
Wasser	16,59 „

entspräche.

In der Mehrzahl der Fälle fand ich, bedingt durch ein länger fortgesetztes Trocknen einen wesentlich geringeren Gehalt an Ammoniak, als er obiger Formel entspricht; dagegen gelang es mir nie, auf diesem Wege eine von Ammoniak völlig freie Substanz zu erhalten.

Die Beziehungen der einzelnen Verbindungen zu einander würden sich mit Zugrundlegung obiger Formeln durch folgendes Schema ausdrücken lassen:

$$FeCy + 2(NiCy) + 6NH_3 + 9HO = FeCy + 2(NiCy) + 4NH_3 + 4HO \text{ und } 2NH_3,5HO;$$

Digitized by Google

$$FeCy + 2(NiCy) + 6NH_3 + 9HO = FeCy + 2(NiCy) + NH_3 + 9HO \text{ und } 5NH_3;$$

$$FeCy + 2(NiCy) + 4NH_3 + 4HO = FeCy + 2(NiCy) + NH_3 + 4HO \text{ und } 3NH_3;$$

$$FeCy + 2(NiCy) + NH_3 + 9HO = FeCy + 2(NiCy) + NH_3 + 4HO \text{ und } 5HO.$$

Demgemäss müsste der Gewichtsverlust, den die violette Verbindung beim Uebergang in die blaue erleidet 22,75 p.C., der, den sie beim Uebergang in die grüne erleidet, 24,5 p.C. betragen. Es müsste ferner die blaue Verbindung beim Uebergang in die braune 19,02 p.C., die grüne dagegen zu demselben Ende 17,17 p.C. an Gewicht verlieren. Bei den Versuchen, die ich in Bezug hierauf anstellte, fand ich in der That eine ziemliche Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten, und es scheint mir hierin eine nicht ganz werthlose Bestätigung für die Richtigkeit der aufgestellten Formeln zu liegen.

Die Resultate meiner Arbeiten stimmen, zumal was die Analysen betrifft, wenig mit den Angaben Reynoso's überein. Reynoso hat für sein „Eisencyannickel-Ammoniak" mit dem höchsten Ammoniakgehalte die Formel $FeCy + 2(NiCy) + 5NH_3 + 4HO$. Für jenes mit einem geringeren Ammoniakgehalt die Formel $FeCy + 2(NiCy) + 2NH_3 + HO$ aufgestellt, welche beide sich mit den Ergebnissen meiner Analysen nicht wohl in Einklang bringen lassen. Ich glaube aber darauf hinweisen zu müssen, dass Reynoso auf dem von ihm zur Darstellung des Materials für die Analyse eingeschlagenen Wege, bei der leichten Veränderlichkeit der Substanz kaum eine Verbindung von durchgängig gleicher Zusammensetzung erhalten haben kann.

Digitized by Google

XIV.

Zur Geschichte des Benylens.

Von

A. Bauer und E. Verson.

(Aus d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Februar 1868.)

Reboul und Truchot*) haben kürzlich die Meinung ausgesprochen, dass neben der Acetylenreihe C_nH_{2n-2}, welche mit dem Acetylen beginnt, eine parallele Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe existirt, deren Constitution durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_nH_{2n-1} \\ C_nH_{2n-1} \end{matrix}\right\}$$

ausgedrückt ist, welche andeuten soll, dass sie durch das Zusammentreten zweier identischer Kohlenwasserstoff-Radicale gebildet sind. Es ist einleuchtend, dass, wenn diese Ansicht richtig ist, nur jenen Gliedern der Acetylenreihe eine isomere Verbindung der neuen Reihe entsprechen kann, in welchen n eine gerade Zahl ist.

Im Verlaufe ihrer Untersuchung kommen Reboul und Truchot noch zu dem Schlusse, dass das von einem von uns**) seinerzeit entdeckte Rutylen $C_{10}H_{18}$ nicht ein Homologes des Hexoylens und Acetylens, sondern des von Würtz entdeckten Diallyls

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\}$$

sei, also in die neue, dem Acetylen parallele Reihe von Kohlenwasserstoffen gehöre.

Eine wesentliche Unterstützung findet diese Ansicht darin, dass es den genannten Chemikern gelang, aus dem im amerikanischen Erdöl vorkommenden Decylwasserstoff einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$ darzustellen, welcher Decenylen genannt wurde und welcher von den genannten Chemikern für das wahre Homologe des Hexoylens gehalten wird.

---

*) Compt. rend. t. 65, 73; Ann. d. Chem. 144.

**) Dies. Journ. 96, 220.

Digitized by Google

Bauer hat schon vor längerer Zeit bei den Versuchen zur Bereitung des Triamylenglykols einen Kohlenwasserstoff erhalten, welcher der Formel $C_{15}H_{28}$ entsprach, und von ihm als ein dem Acetylen homologer Kohlenwasserstoff und mit dem Namen *Benylen* bezeichnet wurde. Wenn aber die Ansicht von Reboul und Truchot die richtige ist, so müsste dieses aus Triamylen dargestellte Benylen jedenfalls in eine andere Reihe von Kohlenwasserstoffen gehören, als das aus Diamylen dargestellte Rutylen, was gewiss sehr unwahrscheinlich ist, wenn man bedenkt, in welch nahen Beziehungen das Triamylen zum Diamylen steht.

Es schien desshalb angezeigt, die Darstellung des Benylens zu wiederholen, um diesen Kohlenwasserstoff näher zu studiren, bei der Darstellung aber genau *denselben Weg* einzuschlagen, welcher seinerzeit *bei der Bereitung des Rutylens eingehalten wurde.*

Der Lösung dieser Aufgabe waren zunächst die in folgenden Zeilen beschriebenen Versuche gewidmet.

Reines Triamylen wurde in Aether gelöst, und die Lösung durch eine Kältemischung auf 17° unter Null abgekühlt; hierauf tropfenweise die für das Triamylenbromid berechnete Menge von Brom zugegeben, und die ganze Masse nach einiger Zeit mit einer entsprechenden Menge von alkoholischer Kalilösung geschüttelt, wobei sich viel Bromkalium abschied.

Nun wurde die ganze, mit Kalilösung übersättigte Flüssigkeit nach Verjagung des Aethers längere Zeit auf 100° C. erwärmt, dann destillirt und das Destillat mit Wasser zersetzt.

Die abgeschiedene ölige Schicht enthielt noch einige Procente von Brom und Sauerstoff, welch letzterer wohl von einem gemischten Aether $C_{15}H_{29}.C_2H_5O$ herrührte. Der flüchtigere Theil dieser öligen Schicht wurde nun durch längere Zeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit alkoholischer Kalilösung und schliesslich zu wiederholten Malen mit Natrium erwärmt, dann mit Wasser gewaschen und der fractionirten Destillation unterworfen.

Zur Analyse wurde die von verschiedenen Bereitungen herrührende, bei 223—228° C. siedende Partie der Flüssigkeit genommen, und folgende Resultate erzielt: I. 0,2948 Grm.

Digitized by Google

Substanz gaben 0,3622 Grm. Wasser und 0,9274 Grm. Kohlensäure. II. 0,2130 Grm. Substanz gaben 0,2585 Grm. Wasser und 0,6706 Grm. Kohlensäure. 100 Theile enthalten demnach

	Gef. I.	Gef. II.		Ber.
Kohlenstoff . .	85,79	86,61	C_{15}	86,54
Wasserstoff . .	13,65	13,47	H_{28}	13,96
	99,44	100,08		100,00

Diese Resultate stimmen also sehr nahe mit der für das sogenannte Benylen berechneten Formel überein, und es ist dieser Kohlenwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$C_{15}H_{30}Br_2 + 2K\Theta H = 2KBr + C_{15}H_{28} + 2H_2\Theta$$

aus dem Triamylenbromid entstanden, somit auf dieselbe Weise aus Triamylen gebildet worden, wie das Rutylen aus Diamylen.

Das Benylen hat bei 0° eine Dichte von 0,9114 und verbindet sich mit Brom ebenso energisch wie das Rutylen und wie die Kohlenwasserstoffe der Amylenreihe selbst, und bildet ein Bromid von der Formel: $C_{15}H_{28}Br_2$.

Lässt man auf dieses eine alkoholische Kalilösung einwirken, so wird es sehr schnell unter Abscheidung von Bromkalium zersetzt, und verfährt man weiter genau so wie bei der Bereitung von Benylen aus Triamylen (s. oben) angegeben wurde, so erhält man einen bei etwa 220° C. siedenden Kohlenwasserstoff, der der Analyse unterworfen, folgende Resultate lieferte:

0,3554 Grm. Substanz gaben 0,413 Grm. Wasser und 1,1303 Grm. Kohlensäure.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.		Gef.
Kohlenstoff . .	86,74	C_{15}	12,63
Wasserstoff . .	12,91	H_{26}	87,37
	99,65		100,00

Dieser Kohlenwasserstoff ist demnach nach der Formel $C_{15}H_{26}$ zusammengesetzt. Derselbe besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch, ist leichter als Wasser und löslich in Alkohol und Aether.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass das Benylen aus Triamylen auf dieselbe Weise entsteht, wie das

Digitized by Google

Rutylen aus Diamylen, und es ist gewiss wenig wahrscheinlich, dass die beiden Kohlenwasserstoffe Benylen und Rutylen in zwei verschiedene homologe Reihen zu stellen sind, zumal ihr Verhalten gegen Brom ein ganz ähnliches ist, was allerdings nur beweist, dass beide zweiatomige Kohlenwasserstoffe sind.

Betrachtet man mit Reboul und Truchot das Rutylen als einen dem Diallyl homologen Kohlenwasserstoff, so kann man allerdings nicht das Benylen als denjenigen Körper betrachten, welcher zum Triamylen in derselben Beziehung steht wie das Rutylen zum Diamylen. Nimmt man diese Anschauungsweise über die Constitution der genannten Kohlenwasserstoffe an, so dürfte es zweckmässig erscheinen, die Zusammensetzung des Benylen durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ C_5H_{10} \\ C_5H_9 \end{matrix}\right\}$$

auszudrücken.

Diese Formel sagt, dass im Benylen zweimal der Rest C_5H_9 vorhanden ist und durch C_5H_{10}, dem zweiatomigen Amylen, zusammengehalten wird. Das Benylen stellt demnach eine Verbindung des Amylens mit Rutylen dar.

Es ergeben sich demnach unter diesen Körpern die durch folgende Zusammenstellung veranschaulichten Beziehungen:

$\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ C_5H_9 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ C_5H_9 \end{matrix}\right\} C_5H_{10}.$
Diamylen	Rutylen	Triamylen	Benylen

XV.

Die Amine des Benzylalkohols.

Die von Cannizzaro entdeckten Amine des Benzyls hat Limpricht ausführlich untersucht und giebt darüber folgende Notizen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **144**, 304).

Die Darstellung geschah durch Behandlung des Chlorbenzyls mit weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen

Digitized by Google

Röhren bei 100°. Es bilden sich stets gleichzeitig alle drei Monoamine und zwar in geringster Menge das Benzylamin, und in sehr schwankenden Verhältnissen das Bi- und Tri-Benzylamin. Man trennt sie von einander als salzsaure Salze, von denen das des Tribenzylamins am schwersten, das des Benzylamins am leichtesten in Weingeist, das des Tribenzylamins fast gar nicht, das des Bibenzylamins ziemlich leicht in siedendem Wasser sich lösen.

Tribenzylamin, $(C_7H_7)_3N$, aus der heissen alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch Natronlauge und Wasser abgeschieden, bildet grosse weisse Blätter oder Nadeln; löst sich leicht in Aether und heissem, schwer in kaltem Weingeist, nicht in Wasser. Schmelzpunkt 91°, unverändert destillirbar in geringer Menge und bei raschem starken Erhitzen; sonst zersetzt es sich unter Destillation von Toluol.

Das *Nitrat*, $(C_7H_7)_3N.NHO_3$. Durchsichtige Krystalle von 124° Schmelzpunkt. Man bereitet es aus der weingeistigen Lösung der Base durch Zusatz von wenig Salpetersäure und freiwilliges Verdunsten. Starke Salpetersäure zerstört das Tribenzylamin und Wasser fällt harzähnliche Massen.

Salzsaures Tribenzylamin, bei 250° in einem trockenen Chlorwasserstoffstrom erhalten, zerlegt sich in Chlorbenzyl und salzsaures Bibenzylamin. Das Chlorbenzyl erkennt man am leichtesten daran, dass es mit weingeistigem Ammoniak Krystalle von Tribenzylamin giebt.

Brom, Wasser und Tribenzylamin geben beim Destilliren Bromwasserstoff, bromwasserstoffsaures Bibenzylamin und Bittermandelöl. Analog ist die Zersetzung mit Jod. Wird dagegen die Base mit Brom in Aether gelöst behandelt, so entsteht eine gelbe amorphe Verbindung, $((C_7H_7)_3N)_2Br_6$, die mit Wasser in Bittermandelöl, Brom, Bromwasserstoff und bromwasserstoffsaures Bibenzylamin zerfällt:

$$((C_7H_7)_3N)_2Br_6 + 2H_2O = 2C_7H_6O + 2Br + 2HBr + 2(C_7H_7)_2HN.HBr.$$

Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit dem Tribenzylamin eine saure Masse, die braune Barytsalze beim Verdampfen liefert. Rauchendes Vitriolöl löst die Base farblos und giebt

Digitized by Google

zwei Säuren, deren Salze schwierig trennbar sind. Wahrscheinlich ist die Reaction so:

$$(C_7H_7)_3N + 3SO_3 = C_{21}H_{21}NS_3O_9;$$
$$C_{21}H_{21}NS_3O_9 + H_2O = C_{14}H_{15}NS_2O_6 + C_7H_8SO_4.$$

Die Barytsalze sind in Gestalt kleiner Warzen, die Bleisalze nur harzig zu erhalten.

Mit Anilin und Arsensäure giebt Tribenzylamin schöne violette Farbstoffe.

Bibenzylamin, $(C_7H_7)_2HN$. Darstellung und Abscheidung ist vorher angegeben. Aus der concentrirten wässerigen Lösung eines ihrer Salze durch Natronlauge abgeschieden, mit Aether ausgezogen und vom Aether durch Destillation befreit, ist die Base eine völlig farblose dicke Flüssigkeit von 1,033 spec. Gew. bei + 14°, leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser löslich, luftbeständig, in kleinen Mengen unverändert, in grösseren unter Zersetzung destillirbar. Mit Chlorbenzyl giebt es bei 100° leicht Tribenzylamin.

Das *Hydrochlorat,* $(C_7H_7)HN.HCl$, bildet grosse flache Prismen oder dünne Blätter, auch kleine Warzen. Unlöslich in Aether, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich, schmilzt es bei 256° und giebt in concentrirter wässeriger Lösung mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der bald zu orangefarbigen Nadeln wird $(C_{14}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$.

Das *Hydrobromat,* $(C_7H_7)_2HN.HBr$. Grosse perlglänzende Blätter, leicht in warmem Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich. Schmelzpunkt 266°.

Das *Hydrojodat,* $(C_7H_7)_2HN.HJ$. Flache, weisse, lange Prismen, wie das vorige gegen Lösungsmittel sich verhaltend. Schmelzpunkt 224°.

Das *Nitrat,* $(C_7H_7)_2HN.NHO_3$, flache Prismen oder Nadeln von 186° Schmelzpunkt, die aus den vorigen Salzen bei Zusatz von Salpetersäure sich ausscheiden. Schwerer löslich als die anderen Salze.

Aethylbibenzylamin, $(C_7H_7)_2(C_2H_5)N$, entsteht, wenn Bibenzylamin mit Jodäthyl und Weingeist auf 110° erhitzt wird. Durch Silberoxyd aus der Lösung des Hydrochlorats abgeschieden, bildet die Base im Exsiccator ein gelbliches Oel,

Digitized by Google

welches mit Salzsäure aus Weingeist warzenförmige Krystalle, $(C_7H_7)_2 . C_2H_5N . HCl$, giebt.

Auf ähnliche Weise wie Bi- aus Tri-Benzylamin, bildet sich auch Mono- aus Bi-Benzylamin, aber viel unvollständiger.

Mit rauchender Schwefelsäure verwandelt sich das Bibenzylamin in eine unkrystallisirbare Säure, deren Barytsalz, $C_{14}H_{13}NS_2O_6Ba$, in warzenförmigen Krystallen erhalten werden kann.

Mit Chlorcyan zerlegt sich das Bibenzylamin in sein Hydrochlorat und in *Cyanbibenzylamin*, $C_{14}H_{14}CyN$, welches aus Aether in grossen blättrigen bei 53—54° schmelzenden, in Wasser unlöslichen Krystallen anschiesst.

Gegen Anilin und Arsensäure verhält sich das Bi- wie Tribenzylamin.

Benzylamin, $(C_7H_7)H_2N$, ist eine wasserhelle, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von 0,99 spec. Gew. bei 14° und 183° (corrig.) Siedepunkt, in Wasser, Aether und Weingeist äusserst leicht löslich, an der Luft schnell Kohlensäure anziehend. — Das leicht lösliche *Hydrochlorat* krystallisirt in dünnen Blättern oder Warzen und giebt mit Platinchlorid allmählich einen gelben krystallinischen Niederschlag, $(C_7H_9H_2N . HCl)_2 . PtCl_4$. Das Hydrobromat gleicht dem vorigen.

Mit rauchender Schwefelsäure giebt das Benzylamin eine Säure, deren Kalksalz $C_7H_8NSO_4Ca$ kleine Warzen bildet und leicht in Wasser löslich ist.

Gegen Anilin und Arsensäure verhält es sich wie die vorigen Amine.

XVI.

Ueber toluolschweflige Säure.

Im Anschluss an ihre früheren Untersuchungen (dies. Journ. **102**, 252) theilen R. Otto und O. v. Gruber folgende weitere Beobachtungen mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 10).

Phosphorchlorid und toluolschwefligsaures Natron wirken heftig auf einander, die erstarrte gelbliche Masse hinterlässt

Digitized by Google

bei Behandlung mit Wasser Sulfotoluolchlorür, welches aus Aether in schönen Krystallen erhalten wird. Daneben findet sich ein ölförmiges Product, welches bei der Ueberführung des rohen Sulfotoluolchlorürs in sulfotoluolsaures Kali vermittelst Kalilauge ungelöst bleibt. Die Vff. haben es nicht näher untersucht.

Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf toluolschweflige Säure. Wenn toluolschweflige Säure mit Wasser auf 120 bis 130° erhitzt wird, enthalten die Röhren eine Krystallmasse und eine Flüssigkeit. Erstere besteht aus dem Oxybenzylbisulfür (dies. Journ. 98, 110), letztere aus Sulfotoluolsäure. Die Zersetzung veranschaulicht sich demnach so:

$$3\,C_7H_8SO_2 = C_{14}H_{14}S_2O_2 + C_7H_8SO_3 + H_2O,$$

und das Wasser hat keinen Theil daran. Ueber 160° darf man die Erhitzung mit Wasser nicht treiben, sonst springen die Röhren und es entweicht schweflige Säure als Zeichen tieferer Zersetzung.

Zersetzungen des Oxybenzylbisulfürs.

Brom und Wasser verwandeln das Oxybenzylbisulfür in eine gelbe krümlige Masse, die aus heissem Benzol (käuflichem) in kleinen rhombischen Krystallen sich ausscheidet, $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$ = *Monobromoxybenzylbisulfür*. Diese ist in Wasser nicht, in heissem Aether leicht löslich, zersetzt sich mit Alkohol und auch mit Kalilauge, eben so mit wässerigem Ammoniak. Durch letzteres entsteht Bromammonium und Sulfotoluolamid, $\left.\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$, und zwar höchst wahrscheinlich so, dass zuerst das Amid der toluolschwefligen Säure und daraus das der Toluolschwefelsäure sich bildet (durch Sauerstoff der Luft). — Gegen Brom verhält sich in reinem Aether gelöstes Oxybenzylbisulfür anders.

Mit Phosphorchlorid liefert das Oxybenzylbisulfür eine gelbliche, später erstarrende Flüssigkeit, die mit Wasser krystallinisch wird, wie Sulfotoluolchlorür riecht und mit Kalilauge Chlorkalium, toluolschwefligsaures Kali und Metabenzylbisulfür giebt.

Digitized by Google

Toluolschwefligsaures Kali mit Kalihydrat bei 250—300° destillirt, giebt Toluol und schwefligsaures Kali.

Toluolschweflige Säure wird durch *rauchende Salpetersäure* in Nitrosulfotoluolsäure und ein weisses krystallinisches Pulver, $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$, verwandelt. Dieses ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol, leicht in siedendem käuflichen Benzol und krystallisirt daraus in harten glasglänzenden bei 190° schmelzenden Tafeln. Die Vff. meinen, es sei *Diazotrisulfotoluolhydrür*.

Aus dem Filtrat wurde nach Entfernung der Salpetersäure und Sättigung mit Baryt der nitrosulfotoluolsaure Baryt in glänzenden rhombischen Tafeln, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2BaS_2O_6 + 2H_2O$, gewonnen.

Auch durch salpetrige Säure kann die Umwandlung der toluolschwefligen Säure in die erwähnten Producte bewerkstelligt werden und zwar viel günstiger in Bezug auf die Ausbeute. In beiden Fällen ist die Zersetzung folgende:

$$5(C_7H_8SO_2) + 4NO_2 = C_{21}H_{22}N_2S_3O_6 + 2C_7H_7(NO_2)SO_3 + 2H_2O;$$

$$4(C_7H_8SO_2) + 2N_2O_3 = C_{21}H_{22}N_2S_3O_6 + C_7H_7(NO_2)SO_3 + H_2O + NHO_2.$$

Wenn aber die Einleitung der salpetrigen Säure in die weingeistige oder wässerige Lösung der toluolschwefligen Säure unter starker Abkühlung geschieht, so verläuft die Zersetzung anders. Es bildet sich dann eine aus Weingeist in schönen Nadeln krystallisirende stickstoffhaltige Verbindung, die nachmals bei weiterer Einwirkung der salpetrigen Säure in die obige Azoverbindung übergeht.

Nitrosulfotoluolchlorür entsteht beim Erwärmen gleicher Moleküle Phosphorchlorid und nitrosulfotoluolsauren Natrons. Es ist ein in Wasser unlösliches gelbliches Oel, leicht in Aether, Benzol und Alkohol löslich.

Durch wässeriges Ammoniak geht es in *Nitrosulfotoluol-amid*, $\left.\begin{matrix} C_7H_6(NO_2)SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$ über, welches in glänzenden, vierseitigen rhombischen Prismen anschiesst, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich. Schmelzpunkt 128°.

Digitized by Google

In Aether gelöstes Nitrosulfotoluolchlorür wird durch Natriumamalgam in nitrotoluolschwefligsaures Natron umgewandelt, welches durch Salzsäure zerlegt *nitrotoluolschweflige Säure* beim Schütteln mit Aether an diesen abgiebt. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure anfangs als Oel und dieses erstarrt bald krystallinisch. Das aus Alkohol in gestreiften Nadeln krystallisirende Natronsalz, welches in Wasser leicht löslich ist, hat die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6(NO_2)SO\\Na\end{matrix}\right\}O + {}^1/_2H_2O.$$

Mit rauchender Schwefelsäure liefert toluolschweflige Säure eine zuerst rothe, dann blaue, schliesslich violette Lösung, die schweflige Säure entwickelt und eine gepaarte Säure enthält.

XVII.

Ueber eine allgemeine Methode, um organischen Verbindungen Wasserstoff zu entziehen und zuzuführen.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. 64, p. 710, 760, 786 et 829.)

Die in Folgendem beschriebene Methode gestattet, irgend eine organische Verbindung in einen Kohlenwasserstoff überzuführen, welcher die gleiche Menge Kohlenstoff und die grösste Menge Wasserstoff enthält. Sie lässt sich anwenden von den Alkoholen und fetten Säuren an bis zu den aromatischen Stoffen, von den mit Wasserstoff fast gesättigten Aethylenverbindungen bis zu den höchsten Chlorderivaten und den kohlenstoffreichsten pyrogenen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Anthracen, Bitumen. Ferner von den Amiden und Aethylalkalien an bis zu dem Cyan und den complexen Stickstoffverbindungen, wie Indigblau und Albumin. Sie hat sich bei nahe 80 Körpern, an denen ich dieselbe erprobt habe, ohne Ausnahme bewährt. Selbst die schwarzen Substanzen, wie Ulmin, Steinkohle, Holzkohle, haben hierbei keine Aus-

Digitized by Google

nahme gemacht, so dass die Methode mit Recht als allgemeine bezeichnet werden kann.

Sie besteht darin, den organischen Körper mit einem grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 275° 10 Stunden lang zu erhitzen.

Die Jodwasserstoffsäure muss in wässeriger kalt gesättigter Lösung von *dem spec. Gew.* 2 angewendet werden. Den Druck, der sich unter diesen Umständen entwickelt, schätze ich auf etwa 100 Atmosphären. Je weniger reich die Verbindung an Wasserstoff ist, desto grösser muss der Ueberschuss der Jodwasserstoffsäure sein. So genügen 20—30 Th. auf 1 Th. eines Alkohols oder einer fetten Säure, während aromatische Stoffe 80—100 Gewth. fordern, Indigblau und kohlenartige Stoffe noch mehr. Die reducirende Kraft der Jodwasserstoffsäure erklärt sich aus der Zersetzbarkeit der wässerigen Lösung derselben bei 275° und schon unter dieser Temperatur. Die Menge, die hierbei zersetzt wird, ist sehr schwankend und richtet sich nach den vorhandenen Körpern.

Ich habe nur die Endproducte der Hydrogenation untersucht, muss aber erwähnen, dass durch Anwendung einer geringeren Menge von Jodwasserstoffsäure oder einer weniger concentrirten oder durch niederere Temperatur alle Zwischenproducte der Reduction erhalten werden können, wie ich speciell bei den aromatischen Stoffen zeigen will.

I. Theil. Reihe der Fettstoffe.

Hierunter verstehe ich die dem Formen homologen Kohlenwasserstoffe, das Aethylen und Acetylen, sowie die Alkohole, Aether, Aldehyde und Säuren, die davon abstammen.

I. Kohlenwasserstoffe.

1) Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, $C_{2n}H_{2n}$. Diese Kohlenwasserstoffe werden anfangs in jodwasserstoffsaure Aether übergeführt. Die Reaction geht in der Kälte vor sich, schneller aber noch beim Erwärmen auf 100°, z. B.

$$C_4H_4 + JH = C_4H_5J;$$

bei weiterer Einwirkung verwandeln sich die letzteren in Hydrüre, d. h. in Formencarbüre, so z. B. das Jodäthyl

$$C_4H_5J + HJ = C_4H_6 + J_2.$$

Digitized by Google

Die Endreaction ist demnach folgende:

$$C_{2n}H_{2n} + 2HJ = C_{2n}H_{2n+2} + J_2.$$

2) Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, $C_{2n}H_{2n-2}$. Diese werden zuerst in Jodhydrate umgewandelt, z. B. das Acetylen

$$C_4H_2 + 2HJ = C_4H_2(2HJ);$$

darauf in Hydrüre (Formencarbüre),

$$C_4H_2(2HJ) + 2HJ = C_4H_6 + 2J_2.$$

Die Endreaction ist demnach folgende:

$$C_{2n}H_{2n-2} + 4HJ = C_{2n}H_{2n+2} + 2J_2.$$

3) Kohlenwasserstoffe der Formenreihe, $C_{2n}H_{2n+2}$. Diese können, da sie mit Wasserstoff gesättigt sind, durch Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen werden, was sich an den 2., 5., 6. und 10. Glied der Reihe bestätigte.

II. Alkohole.

Die Jodwasserstoffsäure wandelt die Alkohole zuerst, wie bekannt, in jodwasserstoffsaure Aether um, die bei weiterer Einwirkung sich in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe umsetzen. So verhalten sich

1) die einatomigen Alkohole z. B. wie der gewöhnliche Alkohol,

$$C_4H_6O_2 + 2HJ = C_4H_6 + J_2 + H_2O_2;$$

2) die mehratomigen Alkohole wie das Glycerin,

$$C_6H_8O_6 + 6HJ = C_6H_8 + 3J_2 + 3H_2O_2.$$

III. Aetherarten.

1) Die von einer Wasserstoffsäure derivirenden Aether werden in Hydrüre übergeführt, was sich an folgenden Körpern erwies:

Jodäthyl (glycol dijodhydrique), C_4H_5J, wird zu Aethylenhydrür, C_4H_6;

Jodallyl, C_6H_5J, wird zu Propylenhydrür, C_6H_8;

Jodäthylen (glycol diiodhydrique), $C_4H_4J_2$, wird zu C_4H_6;

Brom- und Chloräthylen, $C_4H_4Br_2$ und $C_4H_4Cl_2$, werden zu C_4H_6 umgewandelt.

2) Die von Sauerstoffsäuren abstammenden Aether zerlegen sich anfangs, indem sich Sauerstoffsäure abscheidet und ein jodwasserstoffsaurer Aether sich bildet, später wirkt die Jodwasserstoffsäure auf beide Körper ein.

Digitized by Google

IV. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe.

Sie werden in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe umgewandelt, ähnlich den Verbindungen C_4H_5J, C_6H_5J, $C_4H_4Cl_2$, $C_4H_4Br_2$ etc. So wird C_4Cl_6 in Aethylenhydrür, C_4H_6, übergeführt. Diess ist die äusserste Gränze.

V. Aldehyde.

Man erhält als Hauptproduct das dem Aldehyd entsprechende Formencarbür

1) bei den normalen Aldehyden, wie Acetaldehyd,

$$C_4H_4O_2 + 4HJ = C_4H_6 + 2J_2 + H_2O_2;$$

2) bei den Acetonen wie bei dem gewöhnlichen Aceton,

$$C_6H_6O_2 + 4HJ = C_6H_8 + 2J_2 + H_2O_2.$$

Der normale Kohlenwasserstoff wird bei den Reactionen stets von kleinen Mengen niederen homologen Kohlenwasserstoffen, vielleicht auch von höheren, begleitet, die als Producte von secundären Reactionen zu betrachten sind.

VI. Säuren.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf die organischen Säuren ist von allen den genannten die merkwürdigste.

1) Die einbasischen oder eigentlichen fetten Säuren, $C_{2n}H_{2n}O_4$, werden in Hydrüre umgewandelt, indem Wasserstoff für ein gleiches Volumen Sauerstoff substituirt wird. So entsteht aus der Essigsäure, $C_4H_4O_4$, die Verbindung C_4H_6, aus der Buttersäure, $C_8H_8O_4$, der Körper C_8H_{10}. Die Propionsäure, $C_6H_6O_4$, giebt ein analoges Product. Die Ameisensäure macht eine Ausnahme, indem sie sich bei Gegenwart von Säuren schon unter 275° in Wasser und Kohlenoxyd zersetzt.

2) Die zweibasischen Säuren, $C_{2n}H_{2n-2}O_8$, werden ebenfalls in Hydrüre übergeführt, vorausgesetzt, dass sie ohne Zersetzung mit der Jodwasserstoffsäure auf 275° erhitzt werden können. So liefert die Bernsteinsäure, $C_8H_6O_8$, Butylenhydrür, C_8H_{10}.

II. Theil. Reihe der aromatischen Stoffe.

1) Benzol, $C_{12}H_6$. — a) Das Benzol wird durch 80 Th. Jodwasserstoffsäure fast gänzlich in Hexylenhydrür, $C_{12}H_{14}$,

Digitized by Google

übergeführt, das bei 69° flüchtig, alle Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs aus den Steinölen zeigte:

$$C_{12}H_6 + 4H_2 = C_{12}H_{14}.$$

Gleichzeitig entsteht hierbei auch eine kleine Menge von Propylenhydrür:

$$C_{12}H_6 + 5H_2 = 2C_6H_8.$$

Letzterer Kohlenwasserstoff hat sich direct aus dem Benzol gebildet; denn wurde Hexylenhydrür aus Benzol bereitet und von neuem mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so zeigte sich keinerlei Veränderung.

b) Bei Anwendung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure ist die Reaction eine andere, das Benzol wird, wie ich mich durch die Analyse überzeugt habe, nach folgender Gleichung zersetzt:

$$C_{12}H_6 + 3HJ = C_6H_8 + 3C_2 + H + J_3.$$

Auch bei der Einwirkung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure auf alle anderen aromatischen Stoffe, erzeugt sich Propylenhydrür und Kohlenstoff, aber unter Bildung von Zwischenproducten.

2) Gechlorte Derivate. $C_{12}H_5Cl$, $C_{12}Cl_6$ und $C_{12}H_6Cl_6$ geben mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure Benzol. Besonders letzterer Fall ist sehr merkwürdig.

3) Toluol, $C_{14}H_8$, wandelt sich durch 10 Th. Jodwasserstoffsäure gänzlich in Heptylenhydrür, $C_{14}H_{16}$, um, welches zwischen 94 und 96° siedet:

$$C_{14}H_8 + 4H_2 = C_{14}H_{16}.$$

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure giebt es Propylenhydrür und Kohle:

$$C_{14}H_8 + 2HJ = C_6H_8 + 4C_2 + H_2 + J_2.$$

4) Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, giebt a) mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure als normales Product Heptylenhydrür, $C_{14}H_{16}$:

$$C_{14}H_6O_4 + 7H_2 = C_{14}H_{16} + 2H_2O_2,$$

und Hexylenhydrür in grösserer Menge, was von der vorgängigen Zersetzung der Benzoësäure in Kohlensäure und Benzol herrührt.

b) Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure, Benzol und Toluol, letzteres als normales Product:

$$C_{14}H_6O_4 + 6HJ = C_{14}H_8 + 2H_2O_2 + 3J_2.$$

5) Benzaldehyd, $C_{14}H_6O_2$, giebt mit 20 Th. Jodwasser-

Digitized by Google

stoffsäure Toluol als Hauptproduct und etwas Benzol und höhere Homologe:

$$C_{14}H_6O_2 + 4HJ = C_{14}H_8 + H_2O_2 + 3J_2.$$

6) Cumol, $C_{18}H_{12}$, giebt mit 80 Th. der Säure Nonylenhydrür, $C_{18}H_{20}$, das zwischen 135 und 140° siedet:

$$C_{18}H_{12} + 4H_2 = C_{18}H_{20}.$$

Man sieht, dass die Einwirkung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe oder die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers und die Kohlenwasserstoffe der Formenreihe oder der Steinöle in ein directes Verhältniss bringt. Ich zweifle nicht, dass die Bildung von Propylenhydrür und von Kohle auf Kosten der verschiedenen aromatischen Körper, mit dem Benzol im Zusammenhange steht, welches man als ein Doppelmolekül Propyl ansehen kann $C_{12}H_6 = 2(C_6H_3)$. Ich habe versucht nach dieser Hypothese das Benzol darzustellen durch Elektrolyse der Aconitsäure, $C_{12}H_6O_{12}$. Diese Säure giebt in der That durch Hydrogenation Carballylsäure, $C_{12}H_8O_{12}$, die selbst von dem Propylenhydrür derivirt:

$$C_{12}H_8O_{12} = C_6H_8 + 3C_2O_4.$$

Die Versuche von Kolbe über die Elektrolyse der einbasischen Säuren und die von Kekulé über die zweibasischen Säuren haben zu der Vermuthung geführt, dass die dreibasische Aconitsäure am positiven Pol den Kohlenwasserstoff $(C_6H_3)_2$ liefern müsse:

$$C_{12}H_6O_{12} = [3H] + [3C_2O_4 + (C_6H_3)_2].$$

Dagegen hat sich eine ganz abweichende Oxydation bei der Elektrolyse des aconitsauren Kalis ergeben. Am positiven Pole entwickelte sich Sauerstoff mit ein wenig Kohlenoxyd und Acetylen gemengt:

$$(C_6H_3)_2 + 6O_2 = C_4H_2 + 4C_2O_2 + 2H_2O_2.$$

Dieselben Gase habe ich bei der Elektrolyse des benzoësauren Kalis erhalten, d. h. bei der Zerlegung des Benzolrückstandes, $C_{12}H_5$:

$$(C_{12}H_5)_2 + 14O_2 = C_4H_2 + 10C_2O_2 + 4H_2O_2.$$

Kohlenoxyd und Acetylen bilden sich demnach bei den unvollständigen Oxydationen, die durch die Kette hervorgerufen werden, ähnlich den unvollständigen Verbrennungen.

Digitized by Google

Diese Thatsachen zeigen, wie durch das Zwischenglied Benzol, welches sich durch Verdichtung des Acetylen bilden lässt, der Uebergang zwischen der Propylreihe und dem Acetylen vermittelt wird. Alles erklärt sich leicht, wenn man das Acetylen als einen verdoppelten Formenrest $(C_2H)_2$ betrachtet. Nun stammt aber die Propylreihe von 3 Molekülen Formen ab $C_6H_8 = C_2H_2(C_2H_2[C_2H_4])$; der Propylrest C_6H_3 entspricht demnach der Formel $[C_2H(C_2H)C_2H)]$, und liefert verdoppelt dasselbe Resultat wie das verdreifachte Molekül Acetylen, $C_2H(C_2H)$:

Benzol: $[(C_2H)_2]_3 = [(C_2H)_3]_2 = C_{12}H_6$;

durch Elektrolyse: $[(C_2H)_3]_2 + 4O_2 = (C_2H)_2 + 2(2C_2O_2)$.

III. Theil. Stickstoffhaltige Substanzen.

Die stickstoffhaltigen Substanzen werden durch überschüssige Jodwasserstoffsäure in Ammoniak und nicht gesättigte Kohlenwasserstoffe umgewandelt. So giebt das Methylamin: $CH_5N + H_2 = C_2H_4 + NH_3$;

Aethylamin, C_4H_7N, giebt Aethylenhydrür, C_4H_6;

Anilin, $C_{12}H_7N$, wird durch 20 Th. Jodwasserstoffsäure in Benzol übergeführt.

Die Basen werden demnach regelmässig durch Hydrogenation zersetzt. Ebenso die Amide.

Acetamid, $C_4H_5NO_2$, wird wie die Essigsäure in Aethylenhydrür umgewandelt; das Propionnitril (Cyanäthyl) wird in Propylenhydrür umgewandelt:

$$C_6H_5N + 3H_2 = C_6H_8 + NH_3.$$

Blausäure und Jodwasserstoffgas geben bei beginnender Rothglühhitze Formen, $CNH + 3H_2 = C_2H_4 + NH_3$.

Cyan und wässerige Jodwasserstoffsäure geben bei 275° eine gewisse Menge Aethylenhydrür,

$$C_4N_2 + 6H_2 = C_4H_6 + 2NH_3.$$

Auch complicirte organische stickstoffhaltige Substanzen habe ich reducirt. So giebt Indigblau mit etwa 80—100 Th. Jodwasserstoffsäure, Ammoniak und Kohlenwasserstoffe der Formenreihe. Das Hauptproduct ist Hexylenhydrür, was aus folgender Zersetzung hervorgeht:

$$C_{16}H_5NO_2 + 10H_2 = C_{14}H_{16} + C_2H_4 + NH_3 + H_2O_2.$$

Digitized by Google

Ausserdem bildet sich noch eine beträchtliche Menge Octylenhydrür, welche den ganzen Kohlenstoff des Indigblaus enthält, $C_{16}H_5NO_2 + 9H_2 = C_{16}H_{18} + NH_3 + H_2O_2$.

Albumin giebt mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure behandelt Ammoniak und Kohlenwasserstoffe, $C_{2n}H_{2n-2}$.

IV. Theil. Complexe Kohlenwasserstoffe und Polymere.

Alle complexen Kohlenwasserstoffe lassen sich im Allgemeinen durch successive Vereinigung von einfacheren Kohlenwasserstoffen darstellen. Diess ist z. B. der Fall bei der Bildung des Benzols durch Condensation von 3 Mol. Acetylen, bei der Bildung des Styrolen durch Vereinigung von Benzol und Acetylen, bei der Bildung von Naphtalin durch Einwirkung von Aethylen auf Styrolen etc. Bis wie weit die einfacheren Kohlenwasserstoffmoleküle in den complicirteren als solche vorhanden sind, lässt sich nur durch die analytischen Reactionen und Zersetzungen ermitteln, und hierbei scheint mir die der Jodwasserstoffsäure ein sehr wichtiges Reagens abzugeben, wie sich aus den folgenden Reactionen meiner Ansicht nach ergiebt.

I. Complexe Kohlenwasserstoffe.

1) Phenyl, $C_{24}H_{10} = C_{12}H_4(C_{12}H_6)$. Wird dasselbe mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure erhitzt, so wandelt sich das Phenyl fast nur in Hexylenhydrür um, wie das Benzol aus dem es entsteht, $C_{12}H_4(C_{12}H_6) + 9H_2 = C_{12}H_{14}$.

Bei Anwendung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure entsteht aus dem Phenyl zum Theil wieder Benzol,

$$C_{12}H_4(C_{12}H_6) + H_2 = 2C_{12}H_6,$$

zum Theil Propylenhydrür und Kohle, die unter diesen Verhältnissen aus dem Benzol entstehen.

2) Styrolen, $C_{16}H_8 = C_{12}H_4(C_4H_4)$. Mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure erhitzt, wandelt sich dieser Kohlenwasserstoff langsam in Octylenhydrür, $C_{16}H_{18}$, um, welches als Hauptproduct erhalten wird und zwischen 115—120° siedet,

$$C_{16}H_8 + 5H_2 = C_{16}H_{18};$$

aber gleichzeitig bildet sich durch Zersetzung eine kleine Menge von Hexylenhydrür,

$$C_{12}H_4(C_4H_4) + 6H_2 = C_{12}H_{14} + C_4H_6.$$

Digitized by Google

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure wird das Styrolen fast gänzlich in Styrolenhydrür umgesetzt, was wahrscheinlich mit dem Aethylphenyl von Fittig identisch ist,

$$C_{12}H_4(C_4H_4) + H_2 = C_{16}H_{10} = C_{12}H_4(C_4H_6).$$

Gleichzeitig bildet sich durch Zersetzung etwas Benzol,

$$C_{12}H_4(C_4H_4) + 2H_2 = C_{12}H_6 + C_4H_6.$$

3) Aethylbenzol (Aethylphenyl), $C_{16}H_{10} = C_{12}H_4(C_4H_6)$. Mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure giebt dieser Kohlenwasserstoff langsam Octylenhydrür als Hauptproduct,

$$C_{16}H_{10} + 4H_2 = C_{16}H_{18},$$

und etwas Hexylenhydrür als Zersetzungsproduct,

$$C_{12}H_4(C_4H_6) + 5H_2 = C_{12}H_{14} + C_4H_6.$$

Diesen Versuch habe ich mit dem Bromäthylbenzol wiederholt.

4) Naphtalin, $C_{20}H_8 = C_{16}H_6(C_4H_2) = C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_2])$. Dieser Kohlenwasserstoff giebt mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure eine reichliche Menge von Decylenhydrür als Normalproduct,

$$C_{20}H_8 + 7H_2 = C_{20}H_{22},$$

Hexylenhydrür durch Zersetzung,

$$C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_2]) + 9H_2 = C_{12}H_{14} + 2C_4H_6;$$

und ein wenig Octylenhydrür ebenfalls durch Zersetzung,

$$C_{16}H_6(C_4H_2) + 8H_2 = C_{16}H_{18} + C_4H_6.$$

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure ist das Hauptproduct Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$ oder $C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_4])$,

$$C_{20}H_8 + H_2 = C_{20}H_{10} = C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_4])$$

eine Flüssigkeit von starkem Geruch, gegen 200° siedend, die sich in kalter rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure löst etc. Durch Pikrinsäure wird sie nicht gefällt. Erhitzt man sie bis zur Rothgluth, so regenerirt sich daraus das Naphtalin. Das Naphtalinhydrür findet sich im Steinkohlentheer und unter den Polymeren des Acetylen; es bildet sich, wenn man Naphtalinkalium, $C_{20}H_8K_2$, mit Wasser zersetzt.

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure verschwindet der genannte Kohlenwasserstoff fast gänzlich und man erhält dafür zwei Hauptproducte, nämlich

1) eine Flüssigkeit, $C_{20}H_{14}$, die zwischen 175 und 180° siedet und welche mit dem Diäthylphenyl identisch zu sein

Digitized by Google

scheint; sie entsteht aus dem Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$, durch Wasserstoffaufnahme,

$$C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_4]) + H_2 = C_{12}H_4(C_4H_4[C_4H_6]) = C_{20}H_{14};$$

2) Aethylphenyl selbst, was sich aus dem vorhergehenden durch Zersetzung bildet,

$$C_{14}H_4(C_4H_4[C_4H_6]) + H_2 = C_{12}H_4(C_4H_6) + C_4H_6;$$

und etwas Benzol, was aus dem Aethylphenyl entsteht,

$$C_{12}H_4(C_4H_6) + H_2 = C_{12}H_6 + C_4H_6.$$

5) Alizarin, $C_{20}H_6O_6$. Ich begnüge mich hierbei anzuführen, dass die beiden hauptsächlichen Kohlenwasserstoffe, die durch eine vollständige Reduction erhalten werden, dieselben sind, wie bei dem Naphtalin, $C_{20}H_{22}$ und $C_{12}H_{14}$.

6) Anthracen, $C_{28}H_{12} = [C_{12}H_4(C_2H)]_2 = C_{12}H_4(C_{12}H_4[C_4H_2])$.

Mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure erhält man Tetradecylenhydrür als Hauptproduct,

$$C_{28}H_{10} + 10H_2 = C_{28}H_{30};$$

eine reichliche Menge Heptylenhydrür, entsprechend dem Toluen, d. h. dem Erzeuger des Anthracen:

$$[C_{12}H_4(C_2H)]_2 + 11H_2 = 2C_{14}H_{16} = 2C_{12}H_{12}(C_2H_4),$$

und eine kleine Menge Hexylenhydrür,

$$C_{12}H_4(C_{12}H_4[C_4H_2]) + 12H_2 = 2C_{12}H_{14} + C_4H_6.$$

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure bildet das Anthracen theils Toluen als Hauptproduct:

$$[C_{12}H_4(C_2H)]_2 + 3H_2 = 2C_{14}H_8 = 2C_{12}H_4(C_2H_4);$$

theils eine Spur Benzol,

$$C_{12}H_4(C_{12}H_4[C_4H_2]) + 4H_2 = 2C_{12}H_6 + C_4H_6;$$

und eine kleine Menge eines flüssigen Kohlenwasserstoffs, der über 260° siedet (Anthracenhydrür oder Ditolyl, $C_{18}H_{14}$?).

II. Polymere Kohlenwasserstoffe.

Ich habe die polymeren Derivate des Aethylen, Propylen, Amylen und des Tereben untersucht.

1) Polymere des Aethylen und Derivate (Weinöl). Der Kohlenwasserstoff, den ich hauptsächlich untersucht habe, siedet bei ungefähr 280° und entspricht der Formel

$$C_{32}H_{32} = (C_4H_4)_8.$$

Wird er mit Jodwasserstoffsäure behandelt, so bildet er den Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{34}$, die Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{26}$

Digitized by Google

und $C_{12}H_{14}$ als Hauptproducte durch Zersetzung; endlich Aethylenhydrür C_4H_6.

Diese Thatsachen lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass der Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{32}$ durch eine Reihe von Reactionen entstanden ist, wie etwa die Bildung eines Triäthylen $(C_4H_4)_3$, was verdoppelt zu $C_{12}H_{12}$ wird und welches sich successiv mit 2 Mol. Aethylen verbindet. So ist es auch zu erklären, dass bei meinen Versuchen die höheren Polymeren des Acetylen, wie Styrolen, $C_{16}H_8 = 4C_4H_2$, Naphtalinhydrür $C_{20}H_{10} = 5C_4H_2$ oder Anthracenhydrür, $C_{28}N_{14} = 7C_4H_2$ nicht gleich anfänglich entstehen, sondern erst durch successive Reactionen des Acetylen auf das anfänglich gebildete Benzol:

$$3C_4H_2 = C_{12}H_6\,; \quad C_{12}H_6 + C_4H_2 = C_{16}H_8\,;$$
$$C_{16}H_8 + C_4H_2 = C_{20}H_{10}.$$

2) Polypropylenderivate geben analoge Resultate,

3) Polyamylen,

4) Tereben und Polymere.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure führte mich dahin, das Terpenthinöl als Derivat eines condensirten Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_8$ zu betrachten $C_{20}H_{16} = (C_{10}H_8)_2$, der wahrscheinlich mit dem von Gréville Williams bei der Destillation des Kautschuks erhaltenen Isopren identisch ist; denn es erzeugt dasselbe neben dem normalen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{22}$ gleichzeitig eine gewisse Menge von Amylenhydrür, $C_{20}H_{12}$.

Das Colophen, bei ungefähr 300° siedend, entspricht dem Radical $(C_{10}H_8)_3$. Diese Constitution ergiebt sich aus der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure, die entgegen der vorgefassten Meinung ist, welche aber dem Siedepunkte des Colophens und dem Aequivalent entspricht.

Der Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_8)_4$ siedet allein bei ungefähr 400° und ist das Hauptproduct der Einwirkung von Borfluorür auf Tereben.

Bei gemässigter Einwirkung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure auf das Terpenthinöl bildet sich zuerst ein Hydrür $C_{20}H_{18}$, welches stabiler als das Terebenhydrür ist; durch fortdauernde Einwirkung erhält man Kohlenwasserstoffe aus

Digitized by Google

der Formenreihe, welche mit etwas Xylen, $C_{16}H_{10}$, oder einem analogen Kohlenwasserstoff gemengt sind.

Bei der Einwirkung von überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf die complexen Kohlenwasserstoffe und ihren Polymeren wandelt sich also ein Theil derselben in einen saturirten Kohlenwasserstoff von derselben Verdichtung um, der alle Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe aus dem Steinöl zeigt; gleichzeitig zersetzt sich aber ein anderer Theil durch Wasserstoffabgabe und Bildung von saturirten Kohlenwasserstoffen, deren Kohlenstoffgehalt ein vielfacher von dem des primitiven Erzeugers der polymeren Kohlenwasserstoffe ist.

Bei der Einwirkung einer ungenügenden Menge von Jodwasserstoffsäure erhält man zuerst Hydrüre, welche viel stabiler als die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe sind.

Bei weiter gehender Einwirkung erhält man Zersetzungen ähnlich denen, welche bei vollständiger Sättigung mit Wasserstoff stattfinden. Das Studium dieser Reactionen zeigt, wie der complexe Kohlenwasserstoff sich im entgegengesetzten Sinne durch successive Combinationen bildet. Es muss jedoch ein wesentlicher Unterschied gemacht werden. Im Allgemeinen sind die Kohlenwasserstoffe, welche durch Substitution des H_2 durch C_2H_4 entstanden sind, d. h. die wahren Homologen, die einzigen, welche der Zersetzung durch Wasserstoffabgabe absolut widerstehen, während complicirte Kohlenwasserstoffe wie Phenyl, Styrolen, Naphtalin, die Polyäthylene etc., welche durch Substitution des Aethylenhydrürs (H_2 durch C_4H_6), des Aethylen, Benzol oder analoger Kohlenwasserstoffe entstanden sind, eine theilweise Zersetzung zeigen in dem Momente, wo sie sich mit Wasserstoff sättigen.

V. Theil. Kohlenähnliche Substanzen.

Die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure erstreckt sich selbst bis auf die kohlenähnlichen Substanzen, indem durch ihre Einwirkung saturirte Kohlenwasserstoffe entstehen.

1) Bitumen. Mit diesem Namen habe ich den letzten pyrogenen Kohlenwasserstoff bezeichnet, der durch Conden-

Digitized by Google

sation des Benzols entsteht*), und der einen schwärzlichen, festen, in fast allen Mitteln unlöslichen Körper darstellt etc. Erwärmt man ihn auf 275° mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure, so wird das Bitumen zum grössten Theil (70 p.C.) umgebildet; es entsteht hierbei Hexylenhydrür, $C_{12}H_{14}$, und ein öliger, fast fester Kohlenwasserstoff, welcher durch rauchende Salpetersäure, durch rauchende Schwefelsäure, ebenso durch beider Gemisch und durch Brom in der Kälte nicht angegriffen wird. Es ist ein Kohlenwasserstoff der Formenreihe ($C_{36}H_{38}$ oder $C_{48}H_{50}$?). Es genügen jedoch, um eine vollständige Zersetzung zu erhalten, 100 Th. Jodwasserstoffsäure noch nicht, ein Drittel des Bitumen war ja in meinem Versuche unangegriffen geblieben, und es hatte sich dabei eine Spur Benzol regenerirt.

2) Ulmin. Diese Verbindung aus 3 Elementen bestehend, stellte ich mir durch Kochen von Rohrzucker mit concentrirter Salzsäure dar. Es ist ein polymeres Derivat der Zuckerarten, in denen der Kohlenstoff ein Multiplum von 12 ist. Das Ulmin wandelt sich beim Erhitzen mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure fast gänzlich in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe um. Das Hauptproduct siedet gegen 200° und entspricht der Formel $C_{24}H_{26}$; auch bildet sich in beträchtlichen Mengen ein öliger Kohlenwasserstoff aus derselben Classe, der sich nur bei Dunkelrothgluth verflüchtigt ($C_{48}H_{50}$?).

3) Holz. Die Verbindungen, welche das Holz darstellen, können als polymere Derivate der Zuckerarten angesehen werden. Und in der That liefert Holz beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure dieselben Producte wie das Ulmin, nämlich sehr viel Didecylenhydrür, $C_{24}H_{26}$; einen öligen, wenig flüchtigen Kohlenwasserstoff der Formenreihe ($C_{48}H_{50}$) und Hexylenhydrür $C_{12}H_{14}$.

4) Holzkohle. Zu den Versuchen wählte ich schwarze, bis in die Mitte verkohlte Stücken von Zeichnenkohle aus. Mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure erhitzt, lieferte sie zum grössten Theil (70 p.C.) dieselben Producte wie das Holz, nämlich als Hauptproduct den Kohlenwasserstoff, $C_{24}H_{26}$; ferner einen öligen, fast festen Kohlenwasserstoff der Formenreihe und

*) Ann. d. Chim. et de Phys. 1866; 4. serie, t. 9, p. 459.

Digitized by Google

endlich etwas Hexylenhydrür, $C_{12}H_{14}$. Ungefähr ein Drittel der Kohle widerstand der Einwirkung unter Bildung eines wasserstoffreicheren, dem Bitumen ähnlichen Productes.

5) Steinkohle. Diese verhält sich wie das Ulmin und die Holzkohle. Mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure lieferte sie 60 p.C. verschiedene Kohlenwasserstoffe der Formenreihe (nebst einer kleinen Menge von Benzol), deren Gemenge von 70° bis zur Rothgluth destillirt. Ein Drittel ungefähr der Steinkohle blieb unverändert, hatte jedoch die Eigenschaften des Bitumen *).

Es repräsentiren demnach die Holzkohle und Steinkohle, ungeachtet ihrer Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff, als polymere Derivate der Principien, welche die Pflanzenfaser constituiren, in der That polymere Derivate der Zuckerarten.

Trotz des Zwischenraums, welcher diese Derivate von ihren Erzeugern trennt, können sie doch noch mit Wasserstoff gesättigt und wieder in den Zustand der Kohlenwasserstoffe der Formenreihe zurückgeführt werden. Bei diesem Versuche werden Holzkohle und Steinkohle in Steinöl übergeführt.

Dennoch bin ich überzeugt, dass eine stärkere Glühung der Kohlen diese Umwandlung schwieriger macht, indem sich die kohligen Massen mehr und mehr dem reinen Kohlenstoff nähern. Und in der That bleibt Holzkohle, der man den Wasserstoff durch Ueberleiten von Chlor in der Rothgluth gänzlich entzogen hat, vollständig unangegriffen von Jodwasserstoffsäure. Ebenso widersteht natürlicher ungereinigter Graphit und Kohlenoxyd. Dagegen wird trockner Schwefelkohlenstoff bei Rothglühhitze durch das Reagens in Sumpfgas übergeführt

$$C_2S_4 + 8HJ = C_2H_4 + 2H_2S_2 + 4J_2.$$

6) Reiner Kohlenstoff. Es ist mir endlich gelungen, auf nassem Wege den Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffe überzuführen. Ich habe nämlich beobachtet, dass reiner Kohlenstoff, den man durch Behandlung von Spindelbaumkohle mit Chlor in der Weissglühhitze erhält, sich bei 80° langsam in Salpe-

*) Die zu den Versuchen angewendete Steinkohle gab 4—5 p.C. Theer. Die Kohlenwasserstoffe der Formenreihe entstehen demnach nur aus der kohligen Masse.

Digitized by Google

tersäure löst. Es entsteht eine braune Verbindung, die sich aber nicht in reinem Zustande darstellen lässt. Dagegen verwandelt Jodwasserstoffsäure den genannten Körper in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe $C_{2n}H_{2n+2}$, analog mit denen, welche das Holz liefert *). Aus Mangel an Material konnte ich jedoch die einzelnen Kohlenwasserstoffe nicht untersuchen. Dieser Versuch liefert das erste Beispiel der Bildung eines Kohlenwasserstoffs aus Kohlenstoff auf nassem Wege unter 275 Grad.

Der Verf. deutet am Schlusse der Abhandlung an, dass wohl die Bildung des Steinöls aus organischen Ueberresten durch analoge Vorgänge in den Tiefen der Erde zu erklären sei und weist auf die Wichtigkeit seiner Untersuchungen für die theoretische Chemie hin. In folgender Tafel sind seine Synthesen systematisch zusammengestellt.

Freier Kohlenstoff und Wasserstoff bilden Acetylen, C_4H_2.

Acetylen und Wasserstoff bilden successiv Aethylen, C_4H_4, und Aethylenhydrür, C_4H_6.

Freies Acetylen giebt durch Condensation Benzol, $C_{12}H_6$.

Freies Benzol und nascirender Wasserstoff geben Hexylenhydrür, $C_{12}H_{14}$.

Freies Acetylen und Benzol bilden Styrolen, $C_{16}H_8$.

Freies Styrolen und nascirender Wasserstoff bilden Octylenhydrür, $C_{16}H_{18}$.

Freies Acetylen und Styrolen bilden Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$, und Naphtalin, $C_{20}H_8$.

Freies Naphtalin und nascirender Wasserstoff geben Decylenhydrür, $C_{20}H_{22}$.

Freies Benzol und Styrolen liefern Anthracen, $C_{28}H_{10}$.

Freies Anthracen und nascirender Wasserstoff geben Tetradecylen, $C_{28}H_{30}$ u. s. w.

*) Ich glaube, dass sich die Graphitsäure von Brodie ähnlich verhalten wird.

Digitized by Google

XVIII.

Zur Kenntniss der Korksubstanz.

M. Siewert hat in der Zeitschrift für die Gesammten Naturwissenschaften 1867, Aug. eine Arbeit über die Korkbildung veröffentlicht, die wir im Folgenden auszugsweise mit Uebergehung des historischen Theiles mittheilen.

Zur Untersuchung wurden theils bessere Korke, theils grosse Rindenstücke benutzt. Dieselben wurden nach dem Trocknen möglichst fein geraspelt und je 100 Grm. in grossen Glaskolben auf dem Wasserbade mit 4 Liter Alkohol von 95° Tr. einige Zeit gekocht, die Lösung kochend colirt und der Rückstand mittelst einer starken Schraubenpresse ausgepresst, worauf die Extraction mit weiteren 4 Liter Spiritus wiederholt wurde. Eine dritte Extraction, welche mehrmals unternommen wurde, hinterliess beim Abdestilliren und Verdampfen des angewandten Alkohols nur noch ganz geringe Mengen Rückstand. Das alkoholische Extract betrug stets 10 p.C. der angewandten Korkmenge. Die ersten alkoholischen Lösungen waren dunkelroth, die zweiten hellgelb gefärbt. Selbst absoluter Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin zogen aus dem schon 2 Mal mit Alkohol (95° Tr.) behandelten Korkfeilicht nicht mehr als Spuren aus, am meisten wurde bei Anwendung von Chloroform erhalten; der feste Rückstand betrug aber nur 0,1 p.C. Ich begnügte mich daher bei den spätern Extractionen frischer Korkmengen stets mit einer 2maligen Behandlung mit siedendem Alkohol. Um für die weitere Untersuchung des alkoholischen Extractes genügendes Material zu gewinnen, wurden circa 12 Pfd. geraspelter Kork in angegebener Weise nach und nach extrahirt. Schon beim Erkalten der ersten Alkoholextracte scheidet sich eine kleine Menge des von Chevreul Cerin genannten Körpers aus, dessen Menge sich in dem Maasse vermehrt, als der Alkohol abdestillirt wird, indem er aus dem erkalteten Destillationsrückstand auskrystallisirt. Nachdem diese beim Erkalten abgeschiedenen Massen durch Filtration getrennt waren, wurden die immer dunkler roth werdenden Lösungen so weit durch Destillation

Digitized by Google

vom Alkohol befreit, bis beim Abkühlen der Destillationsrückstände keine feste Substanz mehr abgeschieden wurde. Die aus Destillationsrückständen beim Erkalten abgeschiedene feste Substanz verliert mit der Concentration der alkoholischen Flüssigkeit gradatim ihre krystallinische Beschaffenheit und weissgelbe Farbe, und wird amorph, fettähnlich und dunkelbraunroth gefärbt. Aus diesen vereinigten Massen wurde durch wiederholte Behandlung mit reinem Alkohol an Cerin gewonnen 1,62—1,75 p.C. vom angewandten Korkgewicht (Chevreul hatte 1,8—2,5 p.C. erhalten, Mitscherlich 1,15 p.C.). Ausser dieser Menge Cerin wurden daraus gewonnen in reinem Zustande 2,5 p.C. einer gelblichen nicht krystallinischen Fettsubstanz, welche schon Chevreul beobachtet und zu circa 13 p.C. erhalten haben wollte. (Das Vorhandensein dieser Substanz hat Döpping völlig übersehen und wahrscheinlich die Analyse seines Cerins mit einem Gemenge beider Substanzen ausgeführt.) Die wiederum tief roth gefärbten alkoholischen Mutterlaugen der beiden ebengenannten Stoffe wurden mit der zuerst gewonnenen vereinigt im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und der Rückstand nach und nach so oft mit Wasser ausgekocht, bis dasselbe kaum noch gefärbt erschien. Diese wässerigen Lösungen liessen sich nicht gut filtriren, sie wurden daher nur decantirt. Aus den erkalteten wässerigen Lösungen setzte sich nach längerem Stehenlassen ein dunkelbraunrother Niederschlag ab, derselbe betrug circa 0,5 p.C. Als hierauf die wässerige Lösung bis auf die Hälfte eingedampft wurde, schied sich beim Erkalten ein etwas hellerer brauner Niederschlag, ebenfalls circa 0,5 p.C. betragend, aus. Da sich beim Eindampfen der tief dunkelrothen Flüssigkeit nichts abschied, wurde sie vollends im Wasserbade zur Trockne eingedampft und längere Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Die Menge der schwarzen stengligbröckeligen, beim Zerreiben ein röthliches Pulver gebenden, etwas hygroskopischen Substanz betrug 2,5 p.C.

Der im Wasser unlösliche Theil der im Wasserbade eingedampften ursprünglichen alkoholischen Mutterlaugen hatte fast das Ansehen ursprünglicher Korksubstanz, war in kochendem Alkohol sehr leicht bis auf einen ganz geringen

Digitized by Google

Rückstand löslich, und schied sich beim Erkalten als gallertartige röthlich gefärbte Masse aus, der grösste Theil blieb aber gelöst und wurde durch Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade gewonnen. Die Gesammtmenge betrug circa 2,25 p.C. Da diese Substanz nicht durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Abkühlen der heissen Lösung gereinigt werden konnte, versuchte ich, um sie besonders von dem noch enthaltenen Gerbstoff zu befreien, mit Kalihydrat zu behandeln. Da aber die dunkelrothe alkalische Flüssigkeit sich von dem ungelösten Körper nicht durch Filtration scheiden liess, wurde sie durch sehr oftes Decantiren von derselben befreit, zuletzt mit schwach Essigsäure haltigem Wasser behandelt und schliesslich auf dem Filter mit reinem Wasser ausgewaschen. Diese Substanz ist schwach gelblichweiss gefärbt, krümlig; wird sie in wenig kochendem Alkohol gelöst, so scheidet sie sich flockig gallertartig aus und durchzieht das Filterpapier beim Trocknen vollkommen wie geschmolzenes Fett, wodurch sie sich völlig von den beiden zuerst erwähnten, schon von Chevreul entdeckten Stoffen unterscheidet.

Die 10 p.C. des Alkoholauszuges scheiden sich also in

I. Krystallisirtes Cerin	1,75 p.C.
II. Nicht krystallisirbare fette Säure	2,50 „
III. Nicht krystallisirbare fettähnliche Substanz .	2,25 „
IV. In Wasser lösliche Gerbsäure	2,50 „
V. Aus der Gerbsäure-Lösung beim Erkalten abgeschiedene Substanz	1,00 „
	10,00 p.C.

I. *Cerin.* Diese Substanz ist in reinem Zustande vollkommen weiss, bildet mikroskopisch kleine Krystalle, verhält sich indifferent gegen Säuren und Basen und übt in alkoholischer Lösung keinen Einfluss auf Lakmuspapier aus. Der Schmelzpunkt des Cerins liegt über 100° C. Zur Lösung bedarf es circa 500 Theile siedenden absoluten Alkohols, in der Kälte löst es sich in circa 5000 Theilen. Seiner schweren Löslichkeit wegen ist es leicht von den andern im ursprünglichen Alkoholextract enthaltenen Stoffen zu trennen. Seiner Zusammensetzung nach scheint es als ein Homologon des Phenylalkohols zu bezeichnen zu sein.

Digitized by Google

Die Analyse gab im Mittel von 8 Analysen:

		Ber. $C_{17}H_{28}O$
C	82,30	82,25
H	11,39	11,29
O	6,31	6,46

Da die Bezeichnung Cerin bis jetzt für zwei völlig verschieden zusammengesetzte Körper benutzt worden ist, so schlage ich vor, diese Bezeichnung für die krystallisirte Substanz des Korkes fallen zu lassen und sie für den im Alkohol löslichen Theil des Bienenwachses beizubehalten. Für die weisse krystallisirte Korksubstanz möchte ich, da sie ihrer Zusammensetzung nach als ein homologes Glied der Phenylreihe zu betrachten sein dürfte, den Namen *Phellylalkohol* (von φελλος, Kork) vorschlagen.

II. *Für die nicht krystallisirbare Verbindung*, welche der Acrylsäurereihe anzugehören scheint, schlage ich den Namen *Dekacrylsäure* vor. Diese Verbindung reagirt in alkoholischer Lösung entschieden sauer, löst sich in circa 1200 Th. kaltem und 52 Th. heissem Alkohol, ist im frisch abgeschiedenen Zustande mit kaltem Alkohol gewaschen, in Alkohol mehrmals und unter Zusatz von Knochenkohle kochend gelöst und filtrirt, vollkommen weiss, trocknet aber zu einer gelbbraunen, pulverisirbaren Masse zusammen. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 86° C. Sie ist sowohl in wässeriger, als auch alkoholischer Kalihydratlösung beim Kochen mit gelber Farbe, wenn auch sehr schwer löslich, beim Erkalten scheidet sich ein hellgelbes Pulver ab, das nach dem Auswaschen unter der Luftpumpe zu einem braunen Pulver zusammentrocknet.

Analyse im Mittel aus 6 Versuchen:

		Ber. $C_{10}H_{18}O_2$
C	70,11	70,59
H	10,89	10,59
O	19,00	18,82

III. *Nicht krystallisirte fettähnliche Substanz,* für welche ich den Namen *Eulysin* vorschlage, löst sich in circa 10 Theilen kaltem Alkohol und schmilzt bei 150° C unter theilweiser Zersetzung, den eigenthümlichen Geruch schwelender Korksubstanz verbreitend, und färbt sich dabei tief braun.

Digitized by Google

Zusammensetzung im Mittel aus 5 Analysen :

	Mittel	Ber. $C_{25}H_{40}O_3$	$C_{24}H_{38}O_3$
C	77,08	77,29	77,01
H	10,04	10,31	10,16
O	12,88	12,40	12,83

Die Resultate der Analysen dieser Fettsubstanz nähern sich denen, welche Döpping für sein krystallisirtes Cerin (Phellylalkohol) angegeben hat,

C	75,63
H	10,55
O	13,82

für das er demgemäss die Formel $C_{25}H_{40}O_3$ aufgestellt hat. Da nun sowohl aus den älteren Analysen von Boussingault, als aus meinen neuen hervorgeht, dass dem Phellylalkohol nicht die von Döpping aus der oben angeführten Analyse hergeleitete Formel zukommt, sondern die Formel $C_{17}H_{28}O$, so muss angenommen werden, dass Döpping entweder ein Gemenge von Phellylalkohol und Dekacrylsäure oder diese fettähnliche Substanz unter Händen gehabt hat. Ob für diese Substanz die Formel $C_{25}H_{40}O_8$, oder $C_{24}H_{38}O_3$, oder gar die des Dyslysins $C_{24}H_{36}O_3$ passt, wage ich noch nicht zu entscheiden; da es mir bei den geringen Mengen Substanz, die sich durch die wiederholten Reinigungsoperationen immer noch verringerten, noch nicht möglich war, weitere Untersuchungen anzustellen, z. B. ob beim Behandeln mit Salpetersäure Cerinsäure entstünde. Da diese letztere nach meinen Untersuchungen der Formel $C_{23}H_{42}O_6$ entsprechend zusammengesetzt ist, liegt die Möglichkeit vor, dass unter Aufnahme von Wasser- und Sauerstoff und gleichzeitigem Austritt von Kohlensäure die Cerinsäure entstehen könnte. Da aber diese neue Fettsubstanz im Gegensatz zu der grossen Menge aus Kork bei Behandlung mit Salpetersäure entstehender Cerinsäure in viel zu geringem Maassstabe im Alkoholextract enthalten ist, und die Cerinsäure, wie ich später nachweisen werde, aus einem Theile des sogen. Suberins entsteht, diese fettige Substanz sich auch gegen Kalihydrat und Essigsäure indifferent verhält, so möchte ich für diesen Körper vorläufig die Formel des Dyslysins, $C_{24}H_{36}O_8$, als die passendste annehmen, von welchem sie sich nur dadurch

Digitized by Google

unterscheidet, dass sie in Alkohol leicht löslich, während das Dyslysin in Alkohol unlöslich ist. Ich lege ihr daher im Gegensatz zum Dyslysin den Namen Eulysin (leicht löslich) bei.

	Mittel der gefundenen Zahlen	$C_{34}H_{36}O_3$
C	77,08	77,42
H	10,04	9,67
O	12,88	12,91

IV. *In Wasser lösliche rothe Gerbsäure.* Der fast stets bei meinen Bestimmungen 2,5 p.C. ausmachende in Wasser lösliche Theil des ursprünglichen Alkoholextractes der Korksubstanz wurde von Chevreul für ein Gemenge von Gerbsäure und Gallussäure gehalten. Wird die rothbraune Lösung aus der durch Abkühlenlassen der heissen Flüssigkeit und gelindes Eindampfen das zimmtbraune Pulver V. abgeschieden ist, unter der Luftpumpe eingedampft, so erhält man eine glänzend schwarze, stengelig bröckelnde Masse, welche beim Zerreiben ein dunkelbraunrothes Pulver liefert, welche hygroskopisch ist und sich in Wasser vollkommen wieder löst. Die Lösung fällt Leimlösung schmutzig gelb, Brechweinstein schmutzig weiss. Chlornatrium giebt einen rothbraunen flockigen Niederschlag, der dem Eisenoxydhydrat ähnlich sieht. Salpetersaures Silberoxyd wird in der Kälte auf Zusatz von Ammoniak reducirt, Fehling'sche Lösung beim Kochen jedoch nur unvollkommen. Kalihydrat und Ammoniak färben die verdünnte gelbe Lösung beim Schütteln sehr bald tief roth. Barytwasser giebt einen rehfarbenen bis nelkenbraunen Niederschlag, der nach dem Trocknen fast schwarz ist. Die erwähnte Lösung hat einen nicht unangenehmen Korkgeruch. Die Analysen ergaben, dass die von mir ursprünglich für die freie Säure gehaltene Substanz das saure Kalksalz sei. Selbst bei der Ausfällung der Lösung mit essigsaurem Kupfer, war es nicht möglich den Kalkgehalt völlig zn entfernen.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben im Mittel aus 6 Verbrennungen:

		Ber. nach der Formel $C_{27}H_{21}(Ca)O_{17} + 2H_2O$
C	48,35	48,14
H	3,87	3,71
Ca	2,54	2,97
O	45,24	45,18

Digitized by Google

Da die nur unter der Luftpumpe getrocknete Substanz bei 100° C. getrocknet circa 5 p.C. Gewichtsverlust ergeben hatte, so besteht die ursprüngliche Substanz aus saurem gerbsauren Kalk plus $4H_2\Theta$, entspricht also der Formel

$$\mathrm{C_{27}H_{21}(Ca)\Theta_{17}} + 4H_2\Theta.$$

Das aus dem sauren Kalksalz durch Fällung mit Barytwasser dargestellte Salz entsprach aber keineswegs in seiner Zusammensetzung einem Barytsalze der Gerbsäure.

Die Analyse gab:

	I.	II.	III.
C	46,49	46,84	46,29
H	3,40	3,31	3,45
Ba	17,25	17,52	17,88
Θ	32,86	32,33	32,38

Diese Zahlen führen zu der Formel:

	$\mathrm{C_{15}H_{13}Ba\Theta_8}$
C	46,22
H	3,33
Ba	17,58
Θ	32,87

Es wäre somit durch die Fällung mit Barythydrat sogar in der Kälte schon eine Veränderung der Gerbsäure erfolgt. Ebenso räthselhafte Resultate wurden bei der Analyse mehrerer Kupfersalze erhalten, welche in der Weise dargestellt worden waren, dass ich das Salz a) einfach aus der Lösung des sauren gerbsauren Kalksalzes mit überschüssigem essigsauren Kupferoxyd fällte. Die davon abfiltrirte Mutterlauge wurde mit nicht überschüssigem Kalihydrat versetzt und gab den Niederschlag b). Die von diesem Salze abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalihydrat alkalisch und dann wieder mit Essigsäure sauer gemacht, gab das Salz c). Alle 3 Niederschläge wurden ausgewaschen und erst im Vacuum, sodann bei 100° C. getrocknet analysirt.

Kupfersalz a.

Die Analyse gab:

	I.	II.
C	52,34	52,85
H	3,16	3,08
Cu	3,27	3,97
Θ	41,23	40,10

Digitized by Google

Wäre die Zusammensetzung dieses Niederschlages analog dem sauren Kalksalze gewesen, $C_{27}H_{21}CuO_{17}$, so hätte die Formel erfordert:

C	50,00
H	3,32
Cu	4,89
O	41,88

Da der Niederschlag überhaupt nur gering gewesen war, trotzdem circa 10 Grm. der rohen Gerbsäure zur Lösung verwandt worden waren, so wendete ich meine Aufmerksamkeit dem in grösster Menge erhaltenen Niederschlag b zu.

Kupfersalz b

entsprach fast genau der Berechnung nach der Formel

$$C_{27}H_{20}(Cu_2O)O_{16}.$$

	I.	II.	Ber.
C	47,44	47,36	47,69
H	2,68	2,69	2,94
O	37,97	37,19	37,68
Cu_2O	12,91	12,76	11,69

Kupfersalz c

aus der Mutterlauge von b nach Zusatz von KO,HO bis zur alkalischen Reaction und Ansäuerung mit Essigsäure erhalten, war trotz längeren Waschens kein reines Kupferoxydsalz, sondern ein Gemenge eines Kupferoxyd- und Kalisalzes. Die Analysen, obgleich fast völlig übereinstimmend, lassen durchaus keinen Zusammenhang mit einem gerbsauren Salze erkennen.

	I.	II.
C	40,47	40,39
H	2,05	2,05
Cu	15,22	15,60
K	4,11	3,82
O	38,15	38,14

Diese Zahlen führen zur Formel

$$C_{34}H_{22}CuKO_{24}$$

C	40,47
H	2,18
Cu	15,44
K	3,87
O	38,04

vielleicht ursprünglich ein Gemenge von gerbsaurem Kupferoxyd und gallussaurem Kupferoxyd-Kali, welches sich

Digitized by Google

während des Auswaschens und Trocknens theilweise oxydirt hatte.

V. *Aus der wässerigen Lösung des Alkoholextracts beim Erkalten ausgeschiedenes zimmtfarbenes Pulver.*

Da die Niederschläge je nach der Schnelligkeit ihrer Abscheidung mehr oder weniger intensiv gefärbt waren, so glaubte ich anfangs, dass dieselben verschiedene Substanzen wären, die Analysen ergaben jedoch, dass sie einander völlig gleich waren. Ihre Farbe war im allgemeinen der der pulverisirten Zimmtrinde identisch. Sie sind in kochendem Wasser sehr schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten sehr schnell als amorphes Pulver ab, reagiren sauer und sind in Alkalien mit tief rother Farbe löslich. Trotz mehrmaligen Auflösens und Abscheidenlassens durch Erkalten der heiss bereiteten Lösungen war die Substanz nicht ganz aschefrei; und zwar bestand die Asche theils aus Eisenoxyd, theils aus Kalk. Die Analysen der verschiedenen Niederschläge verschiedener Darstellungen führten zur Formel $C_{12}H_{10}O_6$. Da diese Verbindung sauer reagirt, möchte ich für dieselbe den Namen *Corticinsäure* vorschlagen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	57,51	56,88	56,78	56,57	56,41
H	4,11	3,92	3,89	4,23	3,93
O	37,84	38,71	39,04	37,98	38,52
Asche	0,54	0,49	0,29	1,22	1,14

Für die aschenfreie Substanz $C_{12}H_{10}O_6$ würden sich die Zahlen

C	57,60
H	4,00
O	38,40

berechnen.

Da ich mit der Untersuchung des sogenannten Suberin noch beschäftigt bin, behalte ich mir weitere Mittheilungen über diesen keineswegs einfach zusammengesetzten Körper vor.

Digitized by Google

XIX.

Notizen.

1) Thalliumchlorür-Eisenchlorid.

Wenn man nach Wöhler frisch gefälltes Thalliumchlorür in eine mit viel überschüssiger rauchender Salzsäure vermischte Eisenchloridlösung einträgt, so bildet sich ein zinnoberrother Niederschlag, $3TlCl + Fe_2Cl_3$, der sich in heisser concentrirter Salzsäure löst und daraus in kleinen rothen Prismen krystallisirt. Die Verbindung ist trocken luftbeständig, mit Wasser zerfällt sie sogleich in Chlorthallium und Eisenchlorid. Am zweckmässigsten trocknet man sie nach dem Auswaschen mit concentrirter Salzsäure unter einer Glocke neben Kalkhydrat und schliesslich durch Erwärmen in trocknem Kohlensäuregas. (Ann. Chem. u. Pharm. **144**, 250.)

---

2) Ueber Bichlorsulfobenzid.

Da diese Verbindung sich weder direct durch Chlor (dies. Journ. **102**, 27) noch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Sulfobenzid erhalten liess, versuchte R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 28) sie durch Schwefelsäure aus Monochlorbenzol darzustellen und diese Methode führte zum Ziel. Es wurde bei 135—140° siedendes Chlorbenzol (durch PCl_5 theils aus Sulfobenzid, theils aus Phenol bereitet) in einem abgekühlten Kolben mit Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure in Berührung gesetzt und die erstarrte Masse mit Wasser behandelt. Dabei zerfiel sie in Chlorsulfobenzolsäure und *Bichlorsulfobenzid*. Letzteres aus heissem Alkohol krystallisirt bildet lange biegsame seideglänzende farblose Nadeln von 140—141° Schmelzpunkt, nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Aether löslich. Vorsichtig erhitzt unzersetzt sublimirbar, sonst verkohlend. Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}$.

Mit Schwefelsäure bis 140° erwärmt, geht das Bichlorsulfobenzid in Chlorbenzolschwefelsäure über, $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\H\end{matrix}\right\}O$,

Digitized by Google

mit Salpeter-Schwefelsäure in ein bei 178° schmelzendes Nitroproduct.

Alle diese Eigenschaften beweisen, dass Gericke's Product (dies. Journ. 70, 424) nicht Bichlorsulfobenzid gewesen sein kann.

Mit Natriumamalgam zerlegt sich die weingeistige Lösung des Bichlorsulfobenzids in Sulfobenzolsäure, Benzol und eine harzartige Substanz, die zwar durch Aether gereinigt und aus Alkohol in blumenkohlartigen weichen Krystallmassen erhalten, aber nicht genau analysirt werden konnte.

Die Zersetzung mit Ausschluss der letzteren Substanz erklärt sich folgendermassen:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} + 4H + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H\end{matrix}\right\} O + C_6H_6 + 2HCl.$$

Es bildete sich aber neben dem sulfobenzolsaurem Natron noch ein anderes Natronsalz, dessen Anwesenheit die deutliche Krystallform des ersteren maskirte. Die Säure desselben wurde bei Zusatz von Salzsäure als süsslich riechendes gelbliches Oel abgeschieden, welches mit Zink und Schwefelsäure in Phenylsulfhydrat überging.

Im Beginn der Wirkung verwandelt das Natriumamalgam das Bichlorsulfobenzid zuerst in sulfochlorbenzolsaures Natron, dessen atlasglänzende Blättchen, $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\Na\end{matrix}\right\} O + H_2O$, erst später in sulfobenzolsaures Salz übergehen.

Sulfobenzid wird weder durch Zink und Schwefelsäure, noch durch Salzsäure und chlorsaures Kali angegriffen, aber durch übermangansaures Kali in saurer Lösung.

Den von Deville (dies. Journ. 25, 339) dargestellten krystallinischen Körper $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_7H_7\end{matrix}\right\}$ konnte der Vf. aus reinem Toluol nicht erhalten und vermuthet daher, dass der französische Chemiker ein mit Benzol verunreinigtes Toluol in Händen hatte.

Digitized by Google

XX.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Königsberg.

XVII. Ueber einige arsensaure Salze und eine neue Bestimmungsmethode des Wismuths.

Von

H. Salkowski.

Die grosse Aehnlichkeit der Phosphorsäure und ihrer Salze mit denen der Arsensäure einerseits, die mancherlei Verschiedenheiten beider andererseits, veranlassten mich, trotz der zahlreichen Arbeiten, die über die Arsensäure vorliegen, zu neuen Experimenten, welche insonderheit die Kenntniss der ein- und zweibasischen Salze zum Ziel hatte. Die Resultate, welche ich über einige den Maddrell'schen ähnliche arsensaure Salze gewonnen habe, behalte ich einer späteren Mittheilung vor. Hier mögen zunächst eine Reihe Beobachtungen folgen, welche eine Anzahl der zum Theil schon bekannten mehrbasischen arsensauren Salze betreffen.

A. Salze der Alkalien.

Bei diesen will ich nur eine Bemerkung in Betreff des Wassergehalts zweier Natronsalze, sowie der Darstellung der Ammoniaksalze machen.

I. Arsensaures Natron.

Es giebt bekanntlich mehrere Natronsalze der Arsensäure, namentlich eins mit 1, zwei mit 2 und eins mit 3 At. Natron; dasjenige unter diesen, welches, bei leichter Darstellungsweise, am beständigsten ist und mir daher auch zur Darstellung der meisten weiter unten zu beschreibenden Verbindungen diente, ist das Salz

$$(2NaO,HO)AsO_5 + 14HO\ ^*).$$

So wenigstens wird in der Mehrzahl der Hand- und Lehrbücher der Gehalt an Krystallwasser angegeben, obgleich

*) Ich werde mich durchweg der in der unorganischen Chemie ja noch gebräuchlicheren älteren Atomgewichte bedienen.

Digitized by Google

meines Wissens diese Annahme, nach welcher der Glühverlust 43,27 p.C. betragen muss, ausser den älteren Bestimmungen von Clark*), welche zwischen 43,19 und 45,58 p.C. schwanken, nur eine einzige Angabe von Schiff**) zu Grunde liegt, der gelegentlich einen Glühverlust von 43,3 p.C. fand. Desshalb sei es mir gestattet, die Zahlen, die ich erhielt, hier anzuführen. Ich erhielt:

1) von 0,7355 Grm. Subst. 0,3215 Glühverlust = 43,72 p.C.
2) von 1,1810 Grm. Subst. 0,5160 Glühverlust = 43,69 p.C.
3) von 0,7270 Grm. Subst. 0,3160 Glühverlust = 43,46 p.C.
4) von 0,9860 Grm. Subst. 0,4290 Glühverlust = 43,51 p.C.
5) von 0,8210 Grm. Subst. 0,3560 Glühverlust = 43,36 p.C.
6) von 1,1685 Grm. beim Trocknen im Sandbade (von ca. 300°) 0,5070 Verlust = 43,39 p.C., beim Glühen trat kein weiterer Verlust ein.

Allerdings sind alle erhaltenen Zahlen etwas grösser, als die berechneten; bei den beiden ersten Bestimmungen erklärt sich diess daraus, dass ich unzerriebenes Salz in kleinen Krystallen anwandte, die wohl noch etwas Feuchtigkeit einschliessen konnten. Das Mittel aus den 4 letzten Bestimmungen ist = 43,43 p.C., was wohl hinreichend genau mit der berechneten Zahl übereinstimmt, andererseits aber zu weit von der 16 At. Krystallwasser entsprechenden Zahl (46,36 p.C.) (wie sie u. A. Mitscherlich nimmt) abweicht, um noch einen Zweifel übrig zu lassen. Das zweite Natronsalz, über dessen Wassergehalt ich einige Versuche angestellt habe, ist das Salz

$$3NaO,AsO_5 + 24HO.$$

Ich wurde dazu veranlasst durch eine sonderbare Angabe von Graham***), wonach das Salz beim Glühen für sich nur 49,75 p.C., dann beim Glühen mit Arsensäure, saurem arsensauren Natron oder zweifach chromsaurem Kali noch 0,47 p.C. Wasser verlieren soll. Graham erhielt also im Ganzen 50,22 p.C., während die obige Formel 50,94 p.C. Glühverlust erfordert. Ich erhielt:

*) Schwgg. Jahrb. **57**, 441.
) Ann. d. Chem. u. Pharm. **112, 94.
***) Pogg. Ann. **32**, 38.

Digitized by Google

1) von 0,9385 Grm. Substanz 0,4715 = 50,24 p.C. Glühverlust;
2) von 1,0230 Grm. beim Glühen für sich 0,5175 = 50,59 p.C., dann beim Glühen mit AsO_5 noch 0,0015 = 0,15 p.C. Verlust;
3) von 1,1280 Grm. beim Glühen für sich 0,5705 = 50,58 p.C., dann beim Glühen mit $KO,2CrO_3$ noch 0,0020 = 0,17 p.C. Glühverlust.

Man wird zunächst bemerken, dass in allen Fällen schon beim Glühen für sich der Gewichtsverlust über 50 p.C. betrug; die nachträgliche Gewichtsabnahme ist zu unbedeutend, um besonders berücksichtigt zu werden. Noch weniger kann ich die Angabe Graham's bestätigen, dass der geglühte Rückstand an der Luft oder beim Glühen mit kohlensaurem Ammon an Stelle der 0,47 p.C. Wasser 1,055 p.C. Kohlensäure aufnimmt. Ich erhielt:

4) von 1,2420 Grm. Substanz beim Glühen für sich 0,6205 = 49,96 p.C. Glühverlust.

Beim Stehen an der Luft während 13 Stunden nahm das Gewicht durch Wasseraufnahme schnell zu, ging aber beim Glühen auf seine alte Grösse zurück; nun mit gelöstem kohlensauren Ammon befeuchtet, getrocknet, und nochmals geglüht, verlor der Rückstand, statt zuzunehmen, sogar noch 0,0020 Grm. an Gewicht, es war also keine Kohlensäure aufgenommen worden.

II. Arsensaures Ammoniak.

Bei der Darstellung der Ammoniaksalze der Arsensäure erhält man mitunter nicht dasjenige, welches man haben will; desshalb will ich die Erfahrungen, die ich in dieser Beziehung gemacht habe, hier anführen. — Mitscherlich schreibt vor*), zur Darstellung des sogenannten neutralen Salzes $(2NH_4O,HO)AsO_5$ concentrirte wässerige Arsensäure mit Ammoniak zu versetzen, bis ein Niederschlag entsteht, diesen durch Erwärmen zu lösen und dann die Lösung sich selbst zu überlassen; er sagt jedoch, bisweilen erhalte man beim Erkalten Krystalle des dreibasischen Salzes. Ich kann das

*) Ann. de Chim. et de Phys. 19, 350 ff.

Digitized by Google

bestätigen; man erhält das dreibasische Salz aber nur in dem Falle, wenn man sehr concentrirte Arsensäure anwendet*). Dann erhitzt sich nämlich die Mischung beim Zusatz von Ammoniak so bedeutend, dass sie weit mehr von dem entstehenden dreibasischen Salze (denn das ist der erwähnte Niederschlag) auflöst, als sie in der Kälte aufgelöst erhalten kann. Aus demselben Grunde ist auch Erwärmen überhaupt nicht zu empfehlen, sondern man wendet am besten nicht zu concentrirte Arsensäurelösung an und wartet unter wiederholtem Umrühren ab, bis sich der durch den Ammoniakzusatz entstehende krystallinische Niederschlag von selbst in der Kälte löst. Geschieht diess leicht, so fährt man mit dem Zusetzen von Ammoniak fort; geschieht es nur noch langsam oder nicht ganz vollständig, so überlässt man die nun schwach alkalisch reagirende Lösung sich selbst. Man erhält dann nach einigen Tagen Krystalle des Salzes $(2NH_4O,HO)AsO_5$. Von Zeit zu Zeit muss man aber etwas Ammoniak zusetzen, weil sich sonst wegen der beständigen Verdampfung desselben neben den Krystallen des neutralen Salzes auch solche des sauren bilden. Diess erwähnt auch schon Mitscherlich; ein Gemisch beider Salze erhielt ich auch aus Lösungen, die durch Eindampfen in gelinder Wärme concentrirt waren.

Die Krystalle des sauren Salzes sind durch ihre Form und ihre Reaction auf Pflanzenfarben leicht zu unterscheiden, dagegen erhielt ich im Widerspruch mit der Angabe von Berzelius (Lehrbuch, 3. Aufl.) auch von ihnen beim Erhitzen Ammoniak.

B. Salze der alkalischen Erden.

So zahlreiche Untersuchungen wir über die Verbindungen der Arsensäure mit den alkalischen Erden besitzen, so zahlreich sind auch die widersprechenden Angaben, welche über

*) Einmal erhielt ich es in deutlichen Krystallen, welche dem rhombischen System anzugehören schienen, mit den Formen

$$a : b : \infty c,\ \infty a : b : \infty c,\ \infty a : b : mc$$

oder nach der Naumann'schen Bezeichnung:

$$\infty P,\ \infty \breve{P} \infty,\ m\breve{P}\infty .$$

Eine genauere Bestimmung vereitelte die überaus schnelle Verwitterung.

Digitized by Google

dieselben, sogar von demselben Forscher, gemacht sind. Es würde zu weit führen, hier schon alle diese Angaben von Berzelius, Mitscherlich, Wach, Graham, Field, Kotschoubey u. v. A. zusammenzustellen, dagegen sei es mir gestattet, einige Umstände hervorzuheben, in welchen nach meiner Ansicht die Widersprüche der vorhandenen Angaben sowohl unter sich, als mit meinen Resultaten wenigstens theilweise ihren Grund finden. Die meisten unlöslichen Salze der Arsensäure (die sauren interessiren uns hier vorläufig nicht) werden durch sogenannte doppelte Zersetzung dargestellt; das quantitative Verhältniss der dabei auf einander wirkenden Lösungen der Metallsalze und der löslichen Arseniate ist einer von den erwähnten Umständen und, wie ich sogleich zeigen will, einer von den wichtigsten. Die sogenannten neutralen arsensauren Alkalien $2RO,AsO_5$ reagiren in Lösung bekanntlich stark alkalisch; nun ist es bekannt und namentlich von Mitscherlich (der darin freilich, wie wir weiter unten sehen werden, zu weit ging) hervorgehoben, dass dieselben aus Lösungen neutraler Metallsalze oft nicht die entsprechenden Verbindungen $2RO,AsO_5$, sondern basischere Salze fällen, es muss dadurch freie Säure in die Flüssigkeit kommen. Fährt man nun, nachdem bereits sämmtliches Metallsalz in Arseniat verwandelt ist, mit dem Zusatz des Alkalisalzes fort, so wirkt dieses neutralisirend auf die freie Säure*), wodurch natürlich nicht nur die *Reaction* der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit, sondern auch ihre *Lösungsfähigkeit* gegen denselben, möglichenfalls sogar seine Zusammensetzung, geändert wird. Am leichtesten lässt sich diess am arsensauren Silberoxyd zeigen. Versetzt man eine neutrale Lösung von AgO,NO_5 mit einem nur geringen Ueberschuss von $2NaO,AsO_5$, so reagirt das Filtrat sauer und enthält Silber; die Menge dieses aufgelöst erhaltenen Silbers wechselt aber sehr und verschwindet vollständig, wenn man bei der Fällung so viel des Natronsalzes zusetzt, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Versetzt man eine Lösung von

*) Mitscherlich hat diess direct nachgewiesen (a. a. O.). Er fand, dass zweibasisch arsensaures Natron so viel Schwefelsäure neutralisirt, als von $^1/_3$ der Basis des Salzes gesättigt werden würde.

Digitized by Google

Chlorcalcium nach und nach mit einer Lösung von neutralem arsensauren Natron, so kommt man leicht an einen Punkt, wo im Filtrat durch wenig Natronsalz nicht, wohl aber durch einen starken Zusatz davon noch ein Niederschlag entsteht; die Erscheinung bleibt dieselbe, wenn man auch schon soviel Natronsalz zugesetzt hat, als nach der Formel zur Ausfällung von $2CaO,AsO_5$ erforderlich ist; das alkalisch reagirende $2NaO,AsO_5$ wirkt dann also als Fällungsmittel für die in der freien Säure aufgelöst erhaltene Verbindung. Ich will übrigens bemerken, dass diess nicht der einzige Grund der erwähnten Erscheinung ist, denn sie tritt auch, wiewohl weit weniger ausgeprägt, beim Baryt ein, bei dem das Filtrat von der Fällung neutral reagirt; sie mag hier dadurch verursacht werden, dass überhaupt die Fällung anfangs viel schneller erfolgt, als später, wo sich schon der grösste Theil der Salze umgesetzt hat, so dass zwar eine grosse Menge Fällungsmittel sogleich noch eine Trübung giebt, nicht aber eine kleine. Indessen kann diess eben so gut zu einer Täuschung Anlass geben und man wird überhaupt leicht einsehen, welchen Einfluss der in Rede stehende Umstand ganz allgemein auf die Darstellung der unlöslichen arsensauren Salze hat; denn da man den Ueberschuss eines Fällungsmittels danach zu beurtheilen pflegt, ob im Filtrate durch einen weiteren Zusatz noch ein Niederschlag entsteht oder nicht, so kann es leicht kommen, dass man schon einen Ueberschuss angewendet zu haben glaubt, wenn es noch an Fällungsmittel fehlt und umgekehrt. Dass diess häufig der Fall gewesen, ist in der That nicht unwahrscheinlich. Ich hielt es desshalb für nöthig, die zur Ausfällung nöthige Quantität zu berechnen und abzuwägen und es bezeichnet daher, mit Ausnahme weniger Fälle, bei denen ich es ausdrücklich bemerken werde, in diesem Abschnitt der Ausdruck „Ueberschuss“ einen wirklichen, durch Wägung ermittelten Ueberschuss.

Ein zweiter Umstand, der in Betracht zu ziehen ist, ist die Zersetzbarkeit vieler arsensaurer Verbindungen durch Wasser, namentlich in der Siedhitze, so dass man oft Producte von etwas verschiedener Zusammensetzung erhält, je nachdem man mit heissem oder kaltem Wasser und längere oder kür-

Digitized by Google

zere Zeit auswäscht. Um daher später immer wieder dasselbe Salz darstellen zu können, habe ich, wo nichts Besonderes bemerkt ist, das Auswaschen stets mit kaltem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlor-Reaction im Waschwasser fortgesetzt, falls ich nämlich Chloride zur Darstellung verwandte. Dagegen zeigte sich die Arsensäure-Reaction gegen Silberlösung in der Regel noch ganz zuletzt, beruhte aber, da das Waschwasser in der Regel neutral reagirte und auch noch Spuren der Basen enthielt, mehr auf einer Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser, als auf der zersetzenden Wirkung desselben, die sogar Debray*) für den phosphorsauren und arsensauren Kalk ganz in Abrede stellt.

Endlich findet man leider, namentlich in älteren Arbeiten, die zu den Fällungen angewandten arsensauren Salze nicht gehörig bezeichnet, sondern nur kurzweg als arsensaures Kali u. s. w. Auch dadurch können Widersprüche hervorgerufen werden, wenn sie auch oft nur scheinbare sein mögen.

Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass diese Betrachtungen auch auf die phosphorsauren Salze auszudehnen sind, ich habe mich indess vorläufig auf die arsensauren beschränken müssen.

Bevor ich zur Beschreibung der einzelnen Salze übergehe, will ich noch einige Bemerkungen über die Analyse derselben vorausschicken.

Was die älteren Analysen betrifft, so sind sie wenigstens nicht in derjenigen Anzahl vorhanden oder wenigstens veröffentlicht, welche zur Begründung der aufgestellten Behauptungen und Formeln wünschenswerth erscheint. So hat z. B. Mitscherlich, so viel sich aus seiner bereits mehrfach citirten Abhandlung ersehen lässt, nur aus der sauren Reaction des Filtrats geschlossen, dass aus Lösungen von CaO, ZnO, AgO, HgO und mehrerer anderer Oxyde (?) durch neutrale Arseniate 3 basische Salze gefällt werden, ein Schluss, der, wie wir theils schon wissen, theils weiter unten sehen werden, in solchem Umfange nicht gerechtfertigt ist und in der That etwas vorschnell erscheinen muss, wenn wir bedenken, wie

*) Compt. rend. t. 52, 44; dies. Journ. 83, 428.

Digitized by Google

wenig Säure dazu gehört, die Farbe des Lakmus zu verändern. Diese Quantität und somit auch die Quantität des entstandenen 3basischen Salzes kann so gering sein, dass sie in der Analyse gar nicht bemerkbar wird.

In der Abhandlung von Kotschoubey*), welche die Beschreibung einer grossen Anzahl von Salzen enthält, fehlen leider die Analysen gänzlich so dass man über die Zuverlässigkeit der aufgestellten Formeln vollständig im Unklaren bleibt. Diess ist um so mehr zu bedauern, als Kotschoubey zur Bestimmung der Arsensäure eine eigene Methode anwendet, von der er auch nur versichert, dass sie die angewandte Menge Arsensäure stets bis auf 6—7 Tausendstel wiedergebe.

In vielen Fällen findet man die Arsensäure nur aus dem Verlust bestimmt. Hat man so schon über die Menge derselben keine volle Gewissheit, so liegt doch der bei weitem grössere Nachtheil dieses Verfahrens darin, dass es kleine Gehalte an Natron, Chlor u. s. w., die sich, wie wir sehen werden, sehr häufig finden und auf die man gewöhnlich erst bei der Berechnung der Analyse aufmerksam wird, übersehen lässt.

Von den Methoden zur Abscheidung und Bestimmung der Arsensäure kommen für den vorliegenden Fall etwa folgende in Betracht:

1) Die Abscheidung durch Schwefelwasserstoff. Sie hat die bekannten Uebelstände, ist aber in manchen Fällen nicht zu umgehen. Da die vollständige Fällung auch in der Wärme nur durch abwechselndes längeres Einleiten und Stehenlassen erfolgt, wobei die Luft Gelegenheit hat, einzuwirken, so ist es unzulässig, den Niederschlag als AsS_5 in Rechnung zu bringen, man muss in ihm vielmehr entweder den Schwefel oder das Arsen (als arsensaure Ammon-Magnesia) bestimmen; diess macht die Methode umständlich und, falls man das Arsen bestimmt, auch um nichts genauer als die directe Bestimmung als arsensaure Ammon-Magnesia. Wollte man, um schneller zum Ziele zu gelangen, die Arsensäure durch schweflige Säure oder durch schwefligsaures Alkali reduciren, dann durch

*) Bullet. de l'Acad. des sc. de S. Pétersb. 8, 9, 10; dies. Journ. 49, 182.

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff fällen und den Niederschlag als AsS_3 berechnen, so würde man einen Fehler machen, denn so leicht die Hauptmenge der Arsensäure durch die genannten Mittel reducirt wird, so schwierig der letzte Antheil. Bloss zur Abkürzung der Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist das Verfahren natürlich anwendbar.

2) Die Aufschliessung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali. Die Nachtheile dieser Methode hat schon H. Rose beleuchtet*). Indessen ist die Zersetzung, entgegengesetzt dem Verhalten der entsprechenden phosphorsauren Salze, vollständig.

3) Die Ausfällung der Erden als Sulfate, resp. unter Zusatz von Alkohol. Im Filtrat bestimmt man nach dem Verdampfen des Alkohols die Arsensäure, ebenso wie bei der vorigen Methode, als arsensaure Ammon-Magnesia. Um über die Zuverlässigkeit dieser Methode selbst ein Urtheil zu gewinnen, habe ich einige Proben mit frisch sublimirter und dann durch Salpetersäure oxydirter arseniger Säure gemacht. Ich erhielt in 3 Versuchen statt 100 angewandter Arsensäure mit der von Fresenius**) vorgeschlagenen Correction 100,10, 99,00 und 99,29 ohne dieselbe, resp. 99,65, 98,73 und 98,92; diese Zahlen stimmen mit den von H. Rose***) und Field†) veröffentlichten gut überein.

4) Die Methode von Berthier hat mir nie befriedigende Resultate gegeben; es ist mir auch in der That unerklärlich, wie man beim Verbrennen des Filters eine Reduction des daran hängenden arsensauren Eisenoxyds vermeiden soll.

5) Die Methode von H. Rose (durch metallisches Quecksilber und Salpetersäure) habe ich nicht benutzt; die Bestimmung der Arsensäure ist auf diesem Wege etwas weitläufig

---

*) Handb. d. analyt. Chem.

**) Quantitative Analyse. Ich habe die Correction insofern auch auf die Waschflüssigkeiten ausgedehnt, als ich dieselben als halbgesättigte Lösung betrachtete; ich glaubte der Wahrheit so näher zu kommen, als wenn ich sie ganz vernachlässigte.

***) Pogg. Ann. **76**, 536.

†) Quart. Journ. of the Chem. Soc. **11**, 15; im Auszuge dies. Journ. **79**, 16.

Digitized by Google

und, will man nur die Basen bestimmen, so führt die folgende Methode schneller zum Ziele.

6) Das Glühen mit Chlorammonium. Es ist merkwürdig, dass sich die alkalischen Erden nach ihrem Verhalten hierbei in dieselbe Reihe bringen lassen, welche sie nach ihrem übrigen Verhalten und ihrem Atomgewichte bilden: die Strontianerde steht auch hier in der Mitte. Denn während die Barytsalze bei inniger Mischung meistens schon durch einmaliges Glühen mit NH_4Cl zersetzt werden, werden es die Strontiansalze gewöhnlich erst bei etwa fünfmaligem Glühen, die Kalksalze aber gar nicht vollständig. Ich wenigstens fand bei letzteren den Rückstand, auch wenn er ein constantes Gewicht zeigte (was nach sechsmaliger Wiederholung des Verfahrens einzutreten pflegte), stets in Wasser theilweise unlöslich, alkalisch reagirend und arsenhaltig; daher kann ich es auch nur als Zufall betrachten, wenn der Rückstand mitunter das richtige Gewicht zeigte. Dagegen giebt H. Rose an*), bei fünfmaligem Glühen einen von Arsensäure freien Rückstand erhalten zu haben, dessen Gewicht nur etwas grösser als das berechnete war. Die arsensaure Magnesia bezeichnet er dagegen als unzersetzbar.

7) Ueber die Methode von Kotschoubey (a. a. O.) kann ich kein vollständiges Urtheil abgeben, da ich sie nicht eingehend geprüft habe, auch ist mir keine Kritik derselben bekannt. Da diese Methode vielleicht weniger bekannt ist, so will ich sie kurz mittheilen. Man löst die Verbindung in Essigsäure, entweder direct oder indem man erst in Salzsäure löst, Ammoniak in geringem Ueberschuss und dann Essigsäure zusetzt. Hierzu fügt man eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd oder ein Gemisch von gleichen Volumen essigsaurem Natron und Eisenammoniak-Alaun, bis die Flüssigkeit durch eine ziegelrothe Farbe den Ueberschuss des Eisensalzes anzeigt. Unter diesen Umständen hat der Niederschlag nach Kotschoubey die Zusammensetzung Fe_2O_3,AsO_5. Man wäscht ihn aus, löst in wenig HCl, reducirt durch Zink (wobei ein Theil des Arsens als Arsenwasserstoff entweicht) und er-

*) Pogg. Ann. **74**, 578 u. **112**, 173.

Digitized by Google

mittelt dann die Quantität des Eisenoxyduls durch Titriren durch übermangansaures oder chlorsaures Kali; aus ihr lässt sich dann nach obiger Formel die Arsensäure leicht berechnen. — Ich bemerke hierzu nur, dass es mir leicht war, in dem eisenhaltigen Filtrat Arsensäure nachzuweisen und zwar indem einfach nach Ausfällung des Eisens durch Schwefelammonium zum Filtrat Magnesiamixtur gesetzt wurde; denn es ist bekannt und auch von Kraut*) angegeben, dass Schwefelammonium nicht sogleich auf Arsensäure einwirkt. Ich wandte dabei die genannte Eisensalzmischung in verschiedenen Concentrationsgraden an, da Kotschoubey darüber nichts vorschreibt. Da die Methode sonach wenigstens keine grössere Genauigkeit zu besitzen schien, als die durch Fällung mit Magnesiasalz, so nahm ich von ihrer weiteren Prüfung Abstand. Wie übrigens Kotschoubey vermittelst derselben eine vollständige Analyse in einer Stunde ausführen will, ist nicht recht verständlich, da das Auswaschen des Niederschlags allein weit über eine Stunde in Anspruch zu nehmen pflegt.

8) Die massanalytische Methode von Kessler habe ich nicht angewandt.

Was endlich die Wasserbestimmung betrifft, so führt sie zwar bei den krystallinischen Niederschlägen gewöhnlich zu einer einfachen Formel, bei den amorphen aber häufig nicht. Ich habe daher bei allen Analysen die übrigen Bestandtheile in Procenten der geglühten Verbindung angegeben, mit Ausnahme natürlich derjenigen Analysen, zu denen direct ungeglühte Niederschläge verwendet wurden.

Ich gehe nun zur Einzelbeschreibung der von mir dargestellten Verbindungen über.

I. Arsensaurer Baryt.

Die Barytsalze bieten der Analyse (ich habe dazu ausschliesslich die Methoden 3) und 6) benutzt) die geringsten Schwierigkeiten, und aus diesem Grunde sind vielleicht auch die Angaben über dieselben am wenigsten von einander abweichend. Zunächst stimmen alle Angaben darin überein, dass aus Lösungen von Chlorbaryum durch das zweibasische

*) Otto, anorg. Chem. 3, 1112.

Digitized by Google

Natronsalz $2BaO,AsO_5$ gefällt wird, allein schon über den Wassergehalt sind die Angaben verschieden. Berzelius (Lehrbuch) und Mitscherlich (Lehrbuch) geben ihn im Ganzen zu 4 At., Kotschoubey und Setterberg*) zu 3 At. an. Meine Analysen bestätigen die *letztere* Angabe. Von einer zersetzenden Wirkung des Wassers spricht nur Berzelius, weder irgend ein Anderer, noch auch ich habe etwas davon finden können; das Waschwasser reagirt vielmehr bis zuletzt völlig neutral und die Zusammensetzung des Niederschlags entspricht stets genau der Berechnung, er enthält also kein dreibasisches Salz.

Versetzt man eine Lösung von Chlorbaryum mit $2NaO, AsO_5$, so löst sich der durch die ersten Tropfen entstehende Niederschlag beim Umschwenken wieder auf (ebenso beim umgekehrten Verfahren, das Barytsalz ist also in beiden Fällungsmitteln etwas löslich); bei stärkern Zusatz entsteht ein bleibender krystallinischer Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt; man kommt bald an einen Punkt, wo auf weiteren Zusatz erst nach längerem Stehen noch ein Niederschlag entsteht, auch bevor noch eine zur völligen Fällung ausreichende Menge Natronsalz zugesetzt ist. Ich setzte daher sogleich einen Ueberschuss davon hinzu und filtrirte ab. Der Niederschlag, welchen ich a nennen will, liess sich leicht mit kaltem Wasser auswaschen; das Waschwasser reagirte neutral, enthielt bis zuletzt Spuren von BaO und AsO_5, nur ganz geringe von NaO.

Die Analyse ergab:

1) 0,3465 Grm. geglühte Substanz gaben 0,2690 BaCl = 0,1979 BaO = 57,12 p.C.
2) 1,0735 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° 0,0640 = 5,96 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0970 = 9,04 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,8475 BaO,SO_3 = 0,5565 BaO = 56,99 p.C. und 0,6805 a. A. M.**) = 0,4119 AsO_5 = 42,18 p.C.

*) Dies. Journ. **40**, 247.

**) Ich erlaube mir diese Abkürzung für die bei 105° getrocknete arsensaure Ammon-Magnesia $(2MgO,NH_4O)AsO_5 + HO$.

Digitized by Google

Zu den folgenden Analysen diente eine Fällung aus Chlorbaryum durch einen scheinbaren Ueberschuss von $2NaO,AsO_5$:

3) 0,2895 Grm. geglühte Substanz gaben 0,2265 BaCl = 0,1666 BaO = 57,57 p.C.

4) 0,3230 Grm., geglüht, gaben 0,2495 BaCl = 0,1836 BaO = 56,84 p.C.

5) 0,7595 Grm., bei 100°, verloren bei 120° 0,0455 = 5,99 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0715 = 9,41 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,5940 BaO,SO_3 = 0,3922 BaO = 57,01 p.C. und 0,4870 a. A. M. = 0,2948 AsO_5 = 42,84 p.C.

Hieraus ergiebt sich für das geglühte Salz die Formel

$$2BaO,AsO_5$$

	Aeq.	Ber.	1.	2.	3.	4.	5.
2BaO	76,6	57,12	57,12	56,99	57,57	56,84	57,01
AsO_5	115	42,88	—	42,18	—	—	42,84
		100,00		99,17			99,85

und für das bei 100° getrocknete

$$(2BaO,HO)AsO_5 + 2HO$$

wovon es 2HO bei 120° verliert. Danach beträgt der

		Ber.	2.	5.
Verlust	bei 120° . .	6,10	5,96	5,99
	beim Glühen	9,15	9,04	9,41

Filtrat und Waschwässer vom Niederschlag a geben, mit Ammoniak versetzt, allemal einen wenn auch geringen Niederschlag, während Mitscherlich das Gegentheil behauptet. Diese Erscheinung ist auch vollkommen erklärlich, da der arsensaure Baryt sowohl in den Fällungsmitteln, als in reinem Wasser löslicher ist, als in Ammoniak. Ich theile die Analyse dieses Niederschlags weiter unten mit.

Verfährt man bei der Fällung umgekehrt, fügt man also einen Ueberschuss von Chlorbaryum zu einer Lösung von $2NaO,AsO_5$, so erhält man dasselbe Salz, nur in grösseren schuppigen Krystallen, welche ihm ein silberglänzendes Ansehen geben und das Auswaschen noch erleichtern. Das Filtrat reagirte ganz schwach sauer, die Waschwässer neutral: beide wurden durch Ammoniak getrübt. Zur Wasserbestimmung verwandte ich den Niederschlag, den ich b nennen will, über Schwefelsäure getrocknet, denn im Luftbade verliert er

Digitized by Google

zwar nicht bei 100°, aber schon bei der geringsten Temperaturzunahme an Gewicht.

1) 1,4620 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 130° 0,0815 = 5,58 p.C. und beim Glühen im Ganzen 0,1335 = 9,13 p.C.
2) 0,9505 Grm., bei 130° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0310 = 3,26 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,8000 BaO,SO_3 = 0,5253 BaO = 57,13 p.C. und 0,6485 a. A. M. = 0,3925 AsO_5 = 42,69 p.C.

3) 0,3560 Grm., geglüht, gaben 0,2755 BaCl = 0,2027 BaO = 56,94 p.C.

Wir haben also dieselbe Zusammensetzung wie bei a

	Ber.	2.	3.
2BaO	57,12	57,13	56,94
AsO_5	42,88	42,69	—
	100,00	99,82	

		Ber.	Gef. 1.
Wasserverlust	bei 130° . .	6,10	5,58
	beim Glühen	9,15	9,13

Glühverlust der bei 130° getrockneten Substanz $(2BaO,HO)AsO_5$

Ber.	2.
3,25	3,26

Hierdurch wird die Angabe von Berzelius widerlegt, dass bei dieser Fällungsweise ein Gemisch von neutralem und basischem Arseniat resultirt. Das von Kotschoubey beschriebene Salz war auf diesem Wege erhalten, sogar aus heisser Lösung, so dass also auch dieser Umstand ohne Einfluss auf die Zusammensetzung zu sein scheint. Dasselbe giebt Setterberg an.

Dasselbe Salz erhielten auch Berzelius*) und Mitscherlich durch Fällung eines Barytsalzes mit einer durch Arsensäure genau neutralisirten Lösung von $2NaO,AsO_5$, Mitscherlich ferner durch Fällung mit neutralem arsensauren Ammoniak und Kotschoubey durch Eintröpfeln einer Arsensäurelösung in essigsauren Baryt.

*) Ann. de Chim. et de Phys. **11**, 225.

Digitized by Google

Digerirt man das beschriebene Salz noch feucht mit starkem Ammoniak, so geht sogleich eine Einwirkung vor sich, die man daran erkennt, dass die ganze Masse eine bedeutend grössere Consistenz erlangt. Ein solches Gemisch wurde 18 Stunden sich selbst überlassen und dann der Niederschlag bis zum Verschwinden der Ammoniakreaction ausgewaschen; die gewöhnlichen Reactionen (auf BaO und AsO_5) zeigten sich bis zuletzt.

Der getrocknete Niederschlag enthielt weder Ammoniak, noch Chlor, noch Kohlensäure und ergab bei der Analyse:

1) 0,3480 Grm., geglüht, gaben 0,2915 BaCl = 0,2145 BaO = 61,64 p.C.
2) 1,0420 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° 0,0250 = 2,40 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0450 = 4,32 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,9350 BaO,SO_3 = 0,6140 BaO = 61,58 p.C. und 0,6190 a. A. M. = 0,3747 AsO_5 = 37,58 p.C.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$5BaO,2AsO_5 = 3BaO,AsO_5 + 2BaO,AsO_5$$

	Ber.	1.	2.
5BaO	62,48	61,64	61,58
$2AsO_5$	37,52	—	37,58
	100,00		99,16

Wasserhaltig: $3BaO,AsO_5 + (2BaO,HO)AsO_5 + 2HO$

		Ber.	3.
Verlust	bei 130° (2HO) . .	2,81	2,40
	beim Glühen (3HO)	4,22	4,32

Berzelius macht in seinem Lehrbuch eine mit Obigem übereinstimmende Angabe (er nennt das Salz ohne ersichtlichen Grund überbasisch), dagegen existirt von ihm (a. a. O.) eine ältere Analyse eines auf gleiche Art dargestellten Salzes, welche zu der Formel $3BaO,AsO_5$ führt. Es ist daher möglich, dass je nach der Menge des Ammoniaks und der Dauer seiner Einwirkung das Product ein verschiedenes ist, und wir werden daher vielleicht richtiger obiges Salz als ein Gemisch betrachten, worauf auch die Analyse zu deuten scheint.

Wir haben oben gesehen, dass in den Filtraten und Waschwässern der Niederschläge a und b durch Ammoniak

Digitized by Google

ein geringer Niederschlag entsteht. Da von a zwei verschiedene Fällungen dargestellt wurden, so wurden im Ganzen 3 Niederschläge durch Ammoniak erhalten, die wir mit c, d und e bezeichnen wollen. Sie wurden anfangs mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und waren frei von NH_4O,Cl,CO_2, Alle wurden in so geringer Menge erhalten, dass nur eine Wasser- und eine Barytbestimmung gemacht werden konnte; dieselbe gab folgende Resultate:

c) 0,1985 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0075 = 3,80 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,1690 BaCl = 0,1244 BaO = 65,10 p.C.

d) 0,2920 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0100 = 3,44 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,2610 BaCl = 0,1921 BaO = 68,59 p.C.

e) 0,2465 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0105 = 4,26 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,2125 BaCl = 0,1564 BaO = 66,27 p.C.

Der geglühte Niederschlag hatte also die Zusammensetzung

$$3BaO,AsO_5$$

	Ber.	c.	d.	e.
3BaO	66,65	65,10	68,59	66,27
AsO_5	33,35	—	—	—
	100,00			

Der Wassergehalt entspricht etwa der Formel:

$$2(3BaO,AsO_5) + 3HO.$$

Hiernach ber.	c.	d.	e.
3,77 p.C.	3,80	3,44	4,26

Auffallend ist, dass diese Verbindungen von ihrem Wassergehalt bei 130° noch nichts abgeben; leider habe ich es versäumt, zu ermitteln, bei welcher Temperatur das Wasser ausgetrieben wird, aber ich habe bei ganz ähnlichen, theils sogleich, theils weiter unten zu beschreibenden dreibasischen Verbindungen beobachtet, dass es selbst bei 240° noch grösstentheils zurückgehalten wird.

Die Frage, was entstehe, wenn man die Lösung des neu-

Digitized by Google

tralen Barytsalzes in einer Säure mit Ammoniak übersättigt, hat eine sehr verschiedene Beantwortung erfahren. Kotschoubey giebt an, dass in diesem Falle das dreibasische Salz falle; bei Anwesenheit von viel Ammoniaksalzen jedoch gehe Ammoniak in den Niederschlag ein, so dass es die von Baumann angegebene Zusammensetzung $(2BaO,NH_4O)AsO_5 + HO$ erhalte. Nach Otto's Angabe (Lehrbuch) enthält das von Baumann dargestellte Salz nur 1 At. Krystallwasser. Worauf diese Differenz beruht, kann ich nicht entscheiden, da mir die Abhandlung von Baumann (Archiv d. Pharm.) nicht zugänglich ist. Nach Mitscherlich erhält man bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einem Gemisch von sauren Arseniaten mit Chlorbaryum (was wohl auf dasselbe hinauskommt, wie die in Rede stehende Reaction) gewöhnlich ein Gemisch von neutralem und basischem Salz. — Nach Field bildet sich $3BaO,AsO_5$ beim Zusatz von Chlorbaryum zu einer überschüssigen Lösung von Arsensäure in Ammoniak. Er giebt ferner an, dass der Niederschlag beim Auswaschen etwas Kohlensäure anziehe, bei 100° fast völlig wasserfrei sei und unter 150° die letzten Spuren Wasser verliere. Er fand ihn löslich in 1818 Theilen kaltem Wasser, 519 Theilen einer fünfprocentigen Salmiaklösung und in 33300 Theilen eines Gemisches von 9 Wasser und 1 Ammoniak von 0,880 spec. Gew. und empfiehlt ihn daher zur Bestimmung der Arsensäure in gewissen Fällen, namentlich zur Trennung von Schwefelsäure, jedoch nur, wenn nicht zuviel Chlorammonium zugegen ist.

Dass die in Rede stehende Verbindung in der That unlöslicher ist, als die arsensaure Ammon-Magnesia, kann man leicht sehen, wenn man BaCl zu dem von dieser ablaufenden Waschwasser setzt: es entsteht eine Trübung, die beim Ansäuern verschwindet. Dagegen enthält die Verbindung noch bei 150° Wasser und ausserdem eine sehr üble Beigabe, nämlich Chlor, wie folgende Versuche beweisen.

f) 1,9920 Grm. geglühter neutraler arsensaurer Baryt wurden in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst, dann mit überschüssigem Ammoniak versetzt und der anfangs gelatinöse, bald dicht werdende Niederschlag auf einem gewogenen Filter mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen.

Digitized by Google

Bei 100° getrocknet wog er 1,7480 Grm. = 87,75 p.C. des angewandten Salzes, während man der Rechnung nach hierbei nur 85,71 Theile $3BaO,AsO_5$ von 100 Theilen $2BaO,AsO_5$ erhalten soll. Die erhaltene Verbindung enthielt weder Ammoniak, noch Kohlensäure, dagegen Chlor.

Bei der Analyse wurde erhalten:

0,8165 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0250 = 3,06 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,8015 BaO,SO_3 = 0,5352 BaO = 67,62 p.C. und 0,4025 a. A. M. = 0,2436 AsO_5 = 30,78 p.C.

Die Formel $3BaO,AsO_5$ verlangt:

	Ber.	Gef.
3BaO	66,65	67,62
AsO_5	33,35	30,78
	100,00	98,40

Also nur annähernd von dieser Zusammensetzung.

Bringen wir den gefundenen Wassergehalt von den erhaltenen 0,7480 Grm. in Abzug, so bleiben 1,6945 wasserfreie Verbindung = 85,07 p.C. des angewandten Salzes, also erst jetzt eine der Berechnung (85,71) ziemlich entsprechende Quantität.

g) 2,3180 Grm. $2BaO,AsO_5$ wurden ebenso behandelt, nur vor der Fällung durch Ammoniak eine grosse Menge Chlorammonium zugesetzt; das Auswaschen dauerte hier natürlich viel länger, auch wurde das Filtrat durch Schwefelsäure viel stärker getrübt, als das von f). Erhalten wurden 1,9225 Grm. (bei 100°) = 82,94 p.C. des angewandten Salzes. Der Niederschlag g) enthielt Chlor und Spuren von Ammoniak.

Die Analyse ergab:

1) 0,7125 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0120 = 1,68 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,7025 BaO,SO_3 = 0,4613 BaO = 65,85 p.C. und 0,3560 a. A. M. = 0,2155 AsO_5 = 30,76 p.C.

2) 0,5430 Grm. verloren bei 130° nichts, bei 240° nur 0,0015 = 0,28 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0100 = 1,87 p.C.

Digitized by Google

Der geglühte Rückstand gab nach dem Auflösen in Salzsäure

0,0650 AgCl = 0,0161 Cl = 3,07 p.C.

Legt man diesen Chlorgehalt der Rechnung zu Grunde, so erhält man als Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung

$$BaCl + 3(3BaO,AsO_5)^*)$$

	Aeq.	Ber.			1.	2.
Cl	35,5	3,12				3,07
Ba	68,6	6,03	= 6,73 BaO	67,28	65,85	
9BaO	76,6	60,55				
$3AsO_5$	115	30,30			30,76	
		100,00				

Die Analyse deutet darauf hin, dass das Gemisch sogar etwas basisches Salz (vielleicht als das Baumann'sche) enthielt.

Betrachtet man das Fehlende in der Analyse von f) ebenfalls als Chlor, so erhält man die Zusammensetzung:

$$BaCl + 6(3BaO,AsO_5)$$

	Ber.			Gef.
$6AsO_5$	31,61			30,78
18BaO	63,62		67,13	67,62
Ba	3,14	= 3,51 BaO		
Cl	1,63			
	100,00			

Aus einer sauren Lösung von arsensaurem Baryt wird also durch Ammoniak im wesentlichen $3BaO,AsO_5$ gefällt; der Niederschlag enthält aber um so mehr BaCl, je mehr Chlorammonium zugegen war, und ist bei 240° noch nicht wasserfrei. — Schliesslich bemerke ich noch, dass das dreibasische Salz von Graham dargestellt ist durch Fällung von viel Chlorbaryum mit $3NaO,AsO_5$ (beim umgekehrten Verfahren enthielt der Niederschlag Natron) und von Laugier**) durch Fällung von Arsensäure mit überschüssigem Barytwasser.

*) Ludwig (Ann. d. Chem. u. Pharm. 68, 254) erhielt auf dieselbe Art ein ähnliches phosphorsaures Salz:

$$BaCl + 15BaO,6PO_5 + 6HO.$$

Debray erhielt (a. a. O.) durch Einwirkung von CaCl auf $(2CaO,HO)AsO_5$ bei 250° die Verbindung:

$$CaCl + 3(3CaO,AsO_5).$$

Auch erinnere ich an die Zusammensetzung des Pyromorphits $PbCl + 3(3PbO,PO_5)$ und Mimetesits $PbCl + 3(3PbO,AsO_5)$.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 85, 26.

Digitized by Google

II. Arsensaurer Strontian.

Ueber die Strontiansalze der Arsensäure findet man in den ausführlicheren Lehrbüchern nur die Angabe, dass sie sich wie die entsprechenden Barytsalze verhalten. Kotschoubey scheint der einzige zu sein, der sie einer genauern Untersuchung unterzogen hat. Auch er fand ihr Verhalten im Allgemeinen dem der Barytsalze entsprechend, nur giebt er an, dass das neutrale Salz (welches er durch Fällung einer heissen Lösung von neutralem arsensauren Natron mit Chlorstrontium erhielt) 3 At. Krystallwasser enthalte [$(2SrO,HO)AsO_5 + 3HO$], dass es durch heisses Wasser zersetzt werde, wodurch ein basisches Salz, häufig auch ein Gemisch $5SrO,2AsO_5$ entstehe, und dass man es daher nicht damit auswaschen dürfe. Ferner fand er es in einem Ueberschuss des Natronarseniats viel leichter löslich, als das Barytsalz und erhielt beim Kochen dieser Lösung einen Niederschlag, in dem er ein Doppelsalz vermuthet, der sich aber beim Erkalten sogleich wieder löste.

Meine Resultate widersprechen nun diesen Angaben fast in jeder Beziehung. Ich erhielt durch Wechselzersetzung von Chlorstrontium und neutralem arsensauren Naton *niemals* ein *reines* Strontiansalz, sondern stets natronhaltige Verbindungen, und zwar Verbindungen, welche genau der Formel

$$(2SrO,NaO)AsO_5$$

entsprachen. Beim Kochen der Filtrate erhielt ich Niederschläge, die sich beim Erkalten nicht wieder, auch nicht theilweise, lösten und *diese gerade* waren *reine* Strontiansalze von der Formel $2SrO,AsO_5$, keine Doppelsalze.

Die zersetzende Wirkung des heissen Wassers fand ich gering. Das Nähere wird sich aus dem Folgenden ergeben. Zur Analyse wandte ich auch nur dieselben beiden Methoden an, wie beim Baryt.

a) Eine Lösung von Chlorstrontium wurde mit einem Ueberschuss *) von neutralem Natronsalz versetzt. Der durch die ersten Tropfen entstehende Niederschlag löste sich beim Umrühren (ebenso beim umgekehrten Verfahren). Der Nieder-

*) D. h., wie oben, einer etwas grösseren Menge als zur Fällung von $2SrO,AsO_5$ nach der Gleichung $2SrCl + 2NaO,AsO_5 = 2SrO,AsO_5 + 2NaCl$ erforderlich ist.

Digitized by Google

schlag wurde in wenigen Augenblicken krystallinisch und setzte sich rasch ab. Das Filtrat reagirte nur schwach sauer, gab aber mit Ammoniak und mit Schwefelsäure starke Niederschläge. Beim Auswaschen zeigten sich die gewöhnlichen Reactionen. Auch NaO blieb, wenn auch schwach, bis zuletzt und wurde durch fortgesetztes Waschen nicht schwächer. Analysen:

1) 0,7070 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nur 0,0055 = 0,77 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0505 = 7,14 p.C. Der geglühte Rückstand gab 0,4825 SrO,SO_3 = 0,2721 SrO = 41,45 p.C. und 0,4935 a. A. M. = 0,2987 AsO_5 = 45,50 p.C.

2) 0,8070 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nur 0,0055 = 0,68 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0620 = 7,68 p.C. Der geglühte Rückstand gab 0,5480 SrO,SO_3 = 0,3091 SrO = 41,74 p.C. und 0,5650 a. A. M. = 0,3420 AsO_5 = 45,88 p.C.

3) 0,2780 Grm., geglüht, gaben beim Glühen mit NH_4Cl 0,2385 Chloride. Durch Ausfällen mit kohlensaurem Ammoniak Eindampfen des Filtrats und Glühen wurden erhalten 0,0670 NaCl = 0,0355 NaO = 12,77 p.C., es bleiben also 0,1715 SrCl = 0,1120 SrO = 40,29 p.C.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel

$$(2SrO,NaO)AsO_5$$

	Aeq.	Ber.	1.	2.	3.
2SrO	51,75	41,48	41,45	41,74	40,29
NaO	31	12,43	—	—	12,77
AsO_5	115	46,09	45,50	45,88	—
		100,00			

Der Wassergehalt bei 100° entspricht ungefähr 2HO

Ber.	1.	2.
6,73 p.C.	7,14	7,68

Der Wasserverlust bei 130° ist sehr unbedeutend. Die Entstehung der Verbindung ergiebt sich aus der Gleichung

$$2SrCl + (2NaO,HO)AsO_5 = (2SrO,NaO)AsO_5 + NaCl + HCl.$$

b) Eine Lösung von neutralem arsensauren Natron wurde mit überschüssigem Chlorstrontium gefällt; Niederschlag und Filtrat zeigten dieselben Erscheinungen wie bei a). Die Analyse ergab folgende Resultate:

Digitized by Google

1) 1,0290 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur 0,0060 = 0,58 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0640 = 6,22 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,7115 SrO,SO_3 = 0,4013 SrO = 41,59 p.C. und 0,7275 a. A. M. = 0,4403 AsO_5 = 45,63 p.C.

2) 0,7725 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nur 0,0015 = 0,20 p.C. und beim Glühen im Ganzen 0,0495 = 6,41 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,5310 SrO,SO_3 = 0,2995 SrO = 41,42 p.C. und 0,5525 a. A. M. = 0,3344 AsO_5 = 46,25 p.C.

Der Niederschlag b) hat also dieselbe Zusammensetzung:

	Ber.	1.	2.
2SrO	41,48	41,59	41,42
NaO	12,43	—	—
AsO_5	46,09	45,63	46,25
	100,00		

Der Wassergehalt entspricht der Formel

$$(2SrO,NaO)AsO_5 + 2HO$$

Ber.	1.	2.
6,73	6,22	6,41

c) Fällung, wie bei a); der Niederschlag aber mit kochendem, zuletzt heissem Wasser ausgewaschen. Die Analysen ergaben:

1) 0,8230 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0445 = 5,41 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,6150 SrO,SO_3 = 0,3469 SrO = 44,56 p.C. und 0,5760 a. A. M. = 0,3486 AsO_5 = 44,78 p.C.

2) 0,7960 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0495 = 6,22 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,5860 SrO,SO_3 = 0,3305 SrO = 44,27 p.C. und 0,5490 a. A. M. = 0,3323 AsO_5 = 44,51 p.C.

3) 0,2810 Grm., geglüht, gaben mit NH_4Cl geglüht 0,2445 Chloride und darin 0,0580 NaCl = 0,0307 NaO = 10,93 p.C., also 0,1865 SrCl = 0,1218 SrO = 43,35 p.C.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich das analysirte Salz als ein Gemisch aus dem oben beschriebenen und $3SrO,AsO_5$,

Digitized by Google

welches durch die Einwirkung des heissen Wassers entstanden war, etwa von der Formel

$$3SrO,AsO_5 + 5(2SrO,NaO,AsO_5 + 2HO)$$

oder wasserfrei $3SrO,AsO_5 + 5(2SrO,NaO,AsO_5)$

	Ber.	1.	2.	3.
13SrO	44,33	44,56	44,27	43,35
5NaO	10,21	—	—	10,93
$6AsO_5$	45,46	44,78	44,51	—
	100,00			

Der Wassergehalt beträgt

Ber.	1.	2.
5,60	5,41	6,22

Es ist schon oben erwähnt, dass das Filtrat von einer Fällung von Chlorstrontium durch arsensaures Natron zum Sieden erhitzt, einen krystallinischen Niederschlag fallen lässt*); die Ausscheidung desselben beginnt schon bei etwa 75°, seine Menge ist unbedeutend. Lässt man erkalten und filtrirt ab, so bleibt die Flüssigkeit beim Kochen klar, es hat sich also beim Erkalten nichts aufgelöst.

Aus den Filtraten von a) und b) wurden zwei solcher Niederschläge erhalten und mit heissem Wasser ausgewaschen; das ablaufende Wasser reagirte neutral und zeigte bis zuletzt die gewöhnlichen Reactionen (SrO und AsO_5). Bei der Analyse dieser Niederschläge, die ich d und e nennen will, erhielt ich folgende Resultate:

d) 1) 0,7830 Grm., bei 100° getrocknet, gaben bei 130° keinen Gewichtsverlust, beim Glühen 0,0390 = 4,98 p.C.
Der geglühte Rückstand gab 0,6200 SrO,SO_3 = 0,3497 SrO = 47,00 p.C. und 0,6310 a. A. M. = 0,3819 AsO_5 = 51,33 p.C.

2) 0,9095 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0455 = 5,00 p.C.

3) 0,2900 Grm., geglüht, gaben 0,2075 SrCl = 0,1355 SrO = 46,74 p.C.

e) 0,3035 Grm., geglüht, gaben 0,2195 SrCl = 0,1433 SrO = 47,22 p.C.

*) Beim Baryt entsteht auf analoge Art keine Fällung.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wird ausgedrückt durch die Formel

$(2SrO,HO)AsO_5$, wasserfrei: $2SrO,AsO_5$

	Ber.	d, 1.	d, 3.	e.
2SrO	47,37	47,00	46,74	47,22
AsO_5	52,63	51,33	—	—
	100,00	98,33		

Der Wassergehalt sollte freilich nur betragen

Ber.	Dagegen gefunden: 1.	2.
3,96	4,98	5,00

Es ist möglich, dass der kleine Ueberschuss an Wasser bei einer etwas höhern Temperatur als 130° fortgeht.

Das Filtrat von c) fällte ich dagegen durch überschüssiges Ammoniak, um auch die Einwirkung dieses Reagens zu ermitteln, und wusch den reichlichen Niederschlag mit schwach ammoniakhaltigem Wasser aus. Er enthielt kein Chlor und nur Spuren von Ammoniak. Die Analyse ergab:

1) 0,8700 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0570 = 6,55 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,5830 SrO,SO_3 = 0,3288 SrO = 40,44 p.C. und 0,6305 a. A. M. = 0,3816 AsO_5 = 46,94 p.C.

2) 0, 2715 Grm., bei 130° getrocknet, verloren bei 240° nur 0,0065 = 2,39 p.C. und gaben beim Glühen mit NH_4Cl 0,2180 SrCl + NaCl = 80,29 p.C.

Die Formel $(2SrO,NaO)AsO_5 + 2HO$ erfordert einen Rückstand von 81,12 p.C. Chloriden.

Auch dieses Salz hat also sehr annähernd dieselbe Zusammensetzung wie a) und b). Auffallend ist die Hartnäckigkeit, mit welcher der grösste Theil des Wassers (4,16 p.C.) noch bei 240° zurückgehalten wird, obgleich das Salz nach seiner Zusammensetzung kein basisches Wasser enthalten sollte. Diess Verhalten erinnert an das der dreibasischen Barytsalze. Uebrigens entspricht dieser Rückhalt an Wasser keinem bestimmten Hydrat, wie ja auch die Temperatur willkührlich gewählt war.

Ich versuchte endlich noch, das neutrale Salz auf anderm Wege darzustellen, jedoch nur mit unvollkommenem Erfolg.

Digitized by Google

f) Lösungen von SrCl und $2NaO,AsO_5$ (in geringem Ueberschuss) wurden vermischt, auf dem Wasserbade völlig zur Trockne gedampft und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat reagirt schwach sauer. Die Analyse des unlöslichen Rückstandes ergab:

1,0895 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts an Gewicht, beim Glühen 0,0460 = 4,22 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,8905 SrO,SO_3 = 0,5023 SrO = 48,14 p.C. und 0,8560 a. A. M. = 0,5181 AsO_5 = 49,55 p.C.

Vergleichen wir diess mit der berechneten Zusammensetzung des neutralen Salzes:

	Ber.	Gef.
2SrO	47,37	48,14
AsO_5	52,63	49,55
	100,00	97,69

Der Verlust besteht jedenfalls aus Natron, so dass wir hier schon ein basischeres Salz haben. Dem entsprechend ist auch der Wassergehalt (4,22) etwas anders, als der berechnete (3,96).

g) Fast genau dieselbe Zusammensetzung zeigte ein Niederschlag, den ich durch eine etwas überschüssige Lösung von $(2NH_4O,HO)AsO_5$ erhielt. Das Filtrat reagirte schwach alkalisch, enthielt aber trotzdem die Hauptmenge der Salze, denn die Menge des Niederschlags war höchst unbedeutend. Das Waschwasser reagirte neutral; der Niederschlag enthielt nur Spuren von Ammoniak.

1) 1,0240 Grm., bei 130° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0505 = 4,93 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,8360 SrO,SO_3 = 0,4715 SrO = 48,43 p.C. und 0,8040 a. A. M. = 0,4866 AsO_5 = 49,98 p.C.

	Ber.	Gef.
2SrO	47,37	48,43
AsO_5	52,63	49,98
	100,00	98,41

Fragen wir endlich nach Verbindungen der Arsensäure, welche dem Salz $(2SrO,NaO)AsO_5$ entsprechen, so finden wir

Digitized by Google

ausser den ammoniakhaltigen Tripelsalzen in der Literatur nur *eine* solche erwähnt, nämlich eine arsensaure Natron-Magnesia. Diese Verbindung ist nebst einer grossen Zahl analoger Phosphorsäureverbindungen von H. Rose beschrieben *). Sie wurden erhalten durch Glühen der wasserfreien zweibasischen Salze mit einem Aequivalent NaO,CO_2, Auskochen und Auswaschen mit Wasser. Die Analysen dieser Verbindungen, von Weber ausgeführt, stimmen jedoch meistens mit der berechneten Zusammensetzung so wenig überein, dass man sich schwer dazu verstehen kann, sie für etwas anderes als Gemische zu halten, so auch die arsensaure Natron-Magnesia, deren Analyse ich der nach der Formel $(2MgO,NaO)AsO_5$ berechneten Zusammensetzung gegenüberstelle. Ich habe die Aequivalente daneben gesetzt, um zu zeigen, dass allerdings auch hier Natron und Magnesia zusammen 3 Base auf 1 Säure geben.

	Ber.	Gef.	Aeq.	
2MgO	22,02	24,28	1,214	1,584 = 3,076
NaO	16,62	11,50	0,370	
AsO_5	61,36	57,52	0,513	= 1
	100,00	93,30		

6,70 Wasser.

III. Arsensaurer Kalk.

Die Analyse der Kalksalze lehrt, dass es bei ihnen am schwersten hält, Verbindungen zu erhalten, deren Zusammensetzung genau einer einfachen Formel entspricht. Die Kalksalze haben eine grosse Neigung, etwas von den Fällungsmitteln aufzunehmen und beim Auswaschen hartnäckig festzuhalten; es mag das an der gelatinösen Beschaffenheit **) der meisten Niederschläge liegen. Aus diesem Grunde zeigen die Analysen, falls man nicht die kleinen Beimengungen, die bis 5 p.C. betragen, bestimmt, häufig kleine Defecte. Um so nothwendiger ist es, auch die Säure direct zu bestimmen. Ich habe zur Abscheidung des Kalks ausser der Fällung durch Schwefelsäure und Alkohol noch die Schmelzung mit kohlensaurem Natronkali und die Fällung als Oxalat aus essigsaurer

*) Pogg. Ann. **77**, 300.

**) Ich bemerke ausdrücklich, dass die Strontiansalze grobkrystallinisch sind.

Digitized by Google

Lösung angewandt; letztere Methode schien mir sicherer als die, welche Field anwendet (Zusatz von Oxalsäure und dann Ammoniak zur salzsauren Lösung).

In der Aufzählung der älteren Angaben kann ich um so kürzer sein, als ich aus Mangel an Zeit die Einwirkung des Ammoniaks auf die in Rede stehenden Verbindungen nicht untersucht habe und daher in dieser Beziehung auf die sehr vollständigen und von andern Chemikern theilweise bestätigten Angaben von Wach*) verweisen kann, die Gmelin in seinem Handbuche übersichtlich zusammengestellt hat. Berzelius giebt nur ganz allgemein an, dass man das neutrale Salz auf dieselbe Weise und unter denselben Vorsichtsmaassregeln erhalte, wie das Barytsalz, das basische ($3CaO,AsO_5$) durch Fällung mit Ammoniak.

Die Angaben von Kotschoubey, Field und Debray werde ich bei den einzelnen Salzen anführen.

Fällt man eine Lösung von Chlorcalcium durch $2NaO,AsO_5$, so entsteht hauptsächlich das entsprechende Kalksalz. Kotschoubey giebt ihm, im Wasserbade getrocknet, die Formel $(2CaO,HO)AsO_5 + 3HO$; denselben Wassergehalt fand Debray bei einem durch Einwirkung von Arsensäure auf kohlensauren Kalk bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Salze. Bei 100° erhielt er $(2CaO,HO)AsO_5$.

Kotschoubey giebt nicht an, bei welcher Temperatur das Salz sein Krystallwasser verliert. Ich erhielt durch Fällung von CaCl mit $2NaO,AsO_5$, so lange noch ein Niederschlag zu entstehen schien, ein Salz von einer der Formel

$$(2CaO,HO)AsO_5 + 2HO$$

beinahe entsprechenden Zusammensetzung. Dasselbe Hydrat will Kotschoubey bei umgekehrter Fällungsweise erhalten haben. Es verliert die 2HO erst bei 160°, vom letzten Atom Wasser geht der grösste Theil schon bei 240°, der Rest beim Glühen fort. Bei der Analyse dieses Niederschlags (a) erhielt ich folgende Zahlen:

1) 0,6790 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0940 = 13,84 p.C.

*) Schwgg. Journ. 59, 272.

Der geglühte Rückstand gab, mit kohlensaurem Natron geschmolzen u. s. w. 0,3540 CaO,CO_2 = 0,1982 CaO = 33,89 p.C. und 0,0365 a. A. M. = 0,3853 AsO_5 = 65,85 p.C.

2) 0,8405 Grm., bei 100° getrocknet, gaben bei 125° nur 0,0150 = 1,78 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,1180 = 14,04 p.C. Verlust.

3) 1,0025 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 125° nur 0,0285 = 2,84 p.C., bei 160° im Ganzen 0,0940 = 9,38 p.C., bei 240° im Ganzen 0,1300 = 12,97 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,1400 = 13,97 p.C.

4) 0,5065 Grm., geglüht, gaben 0,4180 CaO,SO_3 = 0,1721 CaO = 33,98 p.C. und 0,5440 a. A. M. = 0,3293 AsO_5 = 65,01 p.C.

5) 0,2155 Grm., geglüht, gaben, 6 mal mit NH_4Cl geglüht, 0,1450. Der wässrige Auszug enthielt nur 0,0486 Cl = 0,0760 CaCl!

Vergleichen wir diess mit den nach der Formel

$$2CaO,AsO_5$$

berechneten Zahlen:

	Aeq.	Ber.	1.	4.
2CaO	28	32,75	33,89	33,98
AsO_5	115	67,25	65,85	65,01
		100,00	99,74	98,99

Das wasserhaltige Salz (3HO) sollte verlieren beim Fortgehen

	Ber.	1.	2.	3.
von 2HO	9,09	—	—	9,38
von 3HO	13,64	13,84	14,07	13,97

Die Analyse zeigt deutlich einen kleinen Ueberschuss von Kalk, dem entsprechend reagirte auch das Filtrat schwach sauer, sie zeigt aber auch, dass Mitscherlich mit Unrecht daraus schloss, der Niederschlag sei dreibasisches Salz (dasselbe müsste 42,21 p.C. CaO enthalten).

b) Beim umgekehrten Verfahren der Fällung soll nach Kotschoubey das so eben beschriebene Salz entstehen. Ich erhielt auf diesem Wege und bei Anwendung eines Ueberschusses des Natronsalzes eine natronhaltige Verbindung.

1) 1,0430 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° 0,0420 = 4,03 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,1060 = 10,16 p.C.

Digitized by Google

Der geglühte Rückstand gab 0,7675 CaO,SO_3 = 0,3160 CaO = 33,72 p.C. und 0,9595 a. A. M. = 0,5808 AsO_5 = 61,99 p.C.

2) 0,8865 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° 0,0405 = 4,56 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0940 = 10,60 p.C.

Der geglühte Rückstand wurde in HCl gelöst, die verdünnte Lösung durch HS vollständig gefällt, im Filtrat durch oxalsaures Ammoniak der Kalk und im Filtrat hiervon das Natron bestimmt. Das Schwefelarsen wurde oxydirt und das Arsen bestimmt. Erhalten 0,4825 CaO,CO_2 = 0,2720 CaO = 34,09 p.C.; 0,0335 NaCl = 0,0178 NaO = 2,25 p.C. und 0,8040 a. A. M. = 0,4866 AsO_5 = 61,40 p.C.

Legt man der Berechnung den Gehalt an Kalk und Arsensäure zu Grunde, so erhält man als etwaige Formel das Gemisch:

$$3CaO,AsO_5 + (2CaO,NaO)AsO_5 + 4HO + 2((2CaO,HO)AsO_5 + 2HO).$$

Die 4HO gehen bei 130° fort.

Für die geglühte Verbindung berechnet sich hieraus:

	Ber.	1.	2.
9CaO	33,92	33,72	34,09
NaO	4,17	—	2,25
$4AsO_5$	61,91	61,99	61,40
	100,00		97,74

Die wasserhaltige sollte verlieren beim Fortgehen

	Ber.	1.	2.
von 4HO	4,32	4,03	4,56
von 10HO	10,80	10,16	10,60

c) Das schwach saure Filtrat von vorstehendem Niederschlag trübte sich beim Kochen, wurde jedoch beim Erkalten wieder klar. Um den dabei entstehenden Niederschlag kennen zu lernen, filtrirte ich kochend ab und wusch mit kochendem, zuletzt heissem Wasser aus. Die Analyse führte, wie beim Strontian, zu der Formel des neutralen Salzes; es war jedoch nicht ganz frei von Natron.

1) 0,8400 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur 0,0050 = 0,60 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,1145 = 13,63 p.C.

Digitized by Google

Der geglühte Rückstand gab 0,5760 CaO,SO_3 = 0,2372 CaO = 32,69 p.C. und 0,7745 a. A. M. = 0,4688 AsO_5 = 64,61 p.C.

Vergleichen wir diess mit der Formel $2CaO,AsO_5$, so erhalten wir

	Ber.	Gef.
2CaO	32,75	32,69
AsO_5	67,25	64,61
	100,00	97,30

Der Wassergehalt entspricht $(2CaO,HO)AsO_6 + 2HO$

Ber.	Gef.
13,64	13,63

Um zu ermitteln, ob der Verlust auf einem Natrongehalt beruhe, wurde ein Antheil des Salzes einigemal mit Chlorammonium geglüht und in dem durch basisches Chlorcalcium alkalisch reagirenden wässrigen Auszug das Verhältniss von CaO : NaO bestimmt. Es ergab sich = 16,6 : 1 und daraus berechnet sich der Natrongehalt der geglühten Verbindung zu 1,97 p.C.

d) Endlich habe ich noch versucht, das neutrale Salz, wie das Strontiansalz, durch Eindampfen von Chlorcalcium mit einem Ueberschuss von neutralem arsensauren Natron darzustellen; das erhaltene Salz wich auch in der That nur im Wassergehalt ab.

1) 1,0750 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts an Gewicht, beim Glühen 0,0685 = 6,37 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,6130 CaO,SO_3 = 0,2524 CaO = 32,50 p.C. und 0,8475 a. A. M. = 0,5130 AsO_5 = 66,02 p,C.

2) 0,7490 Grm. Substanz, geglüht, wurden in HCl gelöst, mit NH_4O fast neutralisirt, dann oxalsaures Ammoniak und essigsaures Natron zugesetzt. Im ammoniakalisch gemachten Filtrat wurde die Arsensäure durch MgO,SO_3 gefällt. Erhalten 0,2490 CaO = 33,24 p.C. und 0,8015 a. A. M. = 0,4851 AsO_5 = 64,77 p.C.

3) 1,0780 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0675 Glühverlust = 6,26 p.C.

Wir haben nach der Formel $2CaO,AsO_5$

Digitized by Google

	Ber.	1.	2.
2CaO	32,75	32,50	33,24
AsO_5	67,25	66,02	64,77
	100,00	98,52	98,01

Bei Analyse 2) zeigt sich deutlich der Einfluss der vielen Ammoniaksalze auf die Bestimmung der Arsensäure, auf den Fresenius*) aufmerksam gemacht hat.

Der Wassergehalt stimmt mit keiner Formel genau überein, denn die Formel $(2CaO,HO)AsO_5$

erfordert	dagegen gefunden
5,00 p.C.	6,37 und 6,26

Jedenfalls ist er bedeutend geringer als der des bei 100° getrockneten Salzes a), was auffallen muss und an die Angabe von Debray erinnert, dass sich das Salz mit 1 At. Wasser bildet, wenn eine Arsensäurelösung bei 100° auf kohlensauren Kalk einwirkt.

Das dreibasische Salz stellte Graham dar durch Eintröpfeln von $3NaO,AsO_5$ in eine Chlorcalciumlösung; auf dem umgekehrten Wege erhielt er einen natronhaltigen Niederschlag. Nach Kotschoubey entsteht es auch bei Zusatz von CaCl zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung von arsensaurem Alkali, sowie durch Zusatz von Kalkwasser oder Chlorcalcium zu der Lösung des basischen Ammoniaksalzes. Field erhielt dagegen durch Fällung von Chlorcalcium vermittelst einer Lösung von Arsensäure, zu der ein geringer Ueberschuss (?) von Ammoniak gesetzt war, einen Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, 5,16 und resp. 6,69 p.C. Glühverlust gab und nach dem Glühen die Zusammensetzung $5CaO,2AsO_5$ hatte. Da er Ammoniak enthielt, so vermuthet Field, dass er die Zusammensetzung $3CaO,AsO_5 + (2CaO,NH_4O)AsO_5$ habe; er wundert sich dabei, dass sich der basisch arsensaure Kalk beim Glühen nicht zersetzt, da er das nach Simon thue, jedenfalls ein Irrthum, da Simon**) gerade das Gegentheil angiebt.

Endlich beschreibt Kotschoubey noch ein Salz von der Zusammensetzung $6CaO,AsO_5 + 6HO$, das bei 120° wasserfrei werde. Fragt man, wie Kotschoubey es erhalten hat, so

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. Jahrg. 2. Heft.

**) Pogg. Ann. 116 (1837), 424.

Digitized by Google

antworte ich mit seinen eigenen Worten: (il) a été obtenu dans un liquide contenant un mélange de chlorure de calcium en excès et de l'arséniate de soude, il ne se produit qu'à la longue dans la liqueur diluée.

C. Salze der schweren Metalloxyde.

Von den Verbindungen der Arsensäure mit den Oxyden der sogenannten schweren Metalle habe ich nur einige vom Blei, Zink, Cadmium, Kupfer und Wismuth untersucht. Bei diesen Verbindungen schien es weniger nöthig, das zur Fällung zu verwendende Arseniat abzuwägen, denn erstens lässt sich hier der Punkt, in dem ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr hervorruft, leichter treffen, andererseits sind diese Verbindungen in der bei der Fällung meistens frei werdenden Säure weit weniger löslich, so dass man keine neue Fällung durch einen Ueberschuss des neutralen Arseniats zu befürchten hat.

Zur Analyse wendete ich ausser den Trennungsmethoden durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium noch mitunter die Schmelzung mit Schwefel und kohlensaurem Natron und die Schmelzung mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron an; von letzterer muss ich aus dem oben erwähnten Grunde abrathen. Sehr angenehm ist die Methode der Schmelzung mit Schwefel im Wasserstoffstrom, weil man vermittelst derselben in kürzester Zeit genaue Resultate erhält. Ich fand sie auch für das arsensaure Cadmiumoxyd anwendbar, wofür sie Fresenius nicht anführt.

Die meisten Analysen führte ich jedoch beim Cadmium, Zink und Kupfer in der Weise aus, dass ich aus der mit Ammoniak übersättigten klaren Lösung durch ein Magnesiasalz geradezu die Arsensäure ausfällte. Nach 12—24stündigem Stehen wurde abfiltrirt und nach einmaligem Auswaschen der Niederschlag nochmals in möglichst wenig Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt, dann nach circa 6—12 Stunden wieder abfiltrirt. Einen Zusatz von Weinsäure fand ich bei diesen Oxyden überflüssig.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Arseniate von Cu, Zn, Pb beim Glühen Spuren von arseniger Säure geben;

Digitized by Google

aus der Uebereinstimmung derjenigen Analysen, welche ich sowohl mit getrockneten als mit geglühten Substanzen angestellt habe, wird man aber die geringe Bedeutung dieses Verlustes erkennen.

I. Arsensaures Bleioxyd.

Von den Bleisalzen habe ich nur das neutrale dargestellt und erwähne es überhaupt auch nur aus dem Grunde, weil ich es auf einem Wege erhielt, auf dem man nach der allgemeinen Angabe der Lehrbücher das basische Salz erhalten soll, nämlich durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit sogenanntem neutralen arsensauren Natron. Von wem diese Angabe eigentlich herrührt, vermag ich nicht anzugeben.

Ich erhielt bei Zusatz von $2NaO,AsO_5$ zu essigsaurem Bleioxyd, so lange noch etwas fiel, einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich sehr leicht bis zum Verschwinden der Natronreaction (wie immer, durch Flammenfärbung) auswaschen liess. Die Analyse ergab:

1) 0,9770 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 150° nichts, beim Glühen 0,0300 = 3,07 p.C.

   Der geglühte Rückstand gab, in Salpetersäure gelöst und durch Schwefelsäure gefällt 0,8490 PbO,SO_3 = 0,6248 PbO = 65,98 p.C., das Filtrat 0,5375 a. A. M. = 0,3253 AsO_5 = 34,35 p.C.

2) 1,7180 Grm., bei 125° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0495 = 2,87 p.C.

3) 0,9760 Grm., geglüht, gaben mit Schwefel im H-strome geschmolzen 0,6985 PbS = 0,6517 PbO = 66,77 p.C.

Nach der Formel

$$2PbO,AsO_5$$

ist die Zusammensetzung:

	Aeq.	Ber.	1.	3.
2PbO	111,5	65,98	65,98	66,77
AsO_5	115	34,02	34,35	—
		100,00	100,33	

Der Wassergehalt entspricht der Formel

$$(2PbO,HO)AsO_5$$

Ber.	1.	2.
2,59	3,07	2,87

Digitized by Google

II. Arsensaures Zinkoxyd.

Ich stellte diess Salz dar, um die bereits oben erwähnte Angabe von Mitscherlich zu prüfen, dass aus Zinklösungen durch neutrale arsensaure Alkalien dreibasisches Salz gefällt wird. Berzelius schreibt es $2ZnO,AsO_5$, ohne die Darstellungsweise anzugeben. Otto erwähnt es nicht.

Zu einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd wurde eine Lösung von $2NaO,AsO_5$ gesetzt, so lange noch etwas fiel. Das Auswaschen des sehr voluminösen amorphen Niederschlags geschah mit warmem Wasser und nahm eine sehr lange Zeit in Anspruch. Das Filtrat reagirte sauer, gab aber mit kohlensaurem Natron nur einen ganz geringen Niederschlag. Die Analyse ergab Folgendes:

1) 1,2065 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 125° nur 0,0160 = 1,33 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0865 = 7,17 p.C. (= 5,92 p.C. der bei 125° getrockneten Substanz).

Der geglühte Rückstand gab, in HCl gelöst, durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, u. s. w. 0,3210 ZnO = 46,61 p.C.

2) 0,6835 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, durch NH_4O im Ueberschuss und MgO,SO_3 gefällt. Erhalten 0,5915 a. A. M. = 0,3580 AsO_5 = 52,38 p.C.

3) 1,0370 Grm., geglüht, gaben ebenso 0,9075 a. A. M. = 0,5493 AsO_5 = 52,96 p.C. Das Filtrat gab, mit Schwefelammonium versetzt, etc. 0,4820 ZnO = 46,48 p.C.

Zu den folgenden Analysen diente eine Substanz von einer zweiten Darstellung.

4) 0,8260 Grm., bei 100° getrocknet, gaben bei 120° nur 0,0140 = 1,69 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0610 = 7,38 p.C. (= 5,79 p.C. der bei 120° getrockn. Verbindung).

5) 0,2570 Grm., geglüht, gaben mit Schwefel im H-strome 0,1435 ZnS = 0,1198 ZnO = 46,62 p.C.

6) 0,7230 Grm., geglüht, gaben, wie in 2) behandelt, 0,6210 a. A. M. = 0,3759 AsO_5 = 52,00 p.C.

Aus diesen Analysen berechnet sich für das wasserfreie Salz die Formel:

$$5ZnO,2AsO_5 = 3ZnO,AsO_5 + 2ZnO,AsO_5$$

Digitized by Google

	Aeq.	Ber.	1.	2.	3.	5.	6.
$5ZnO$	40,5	46,82	46,61	—	46,48	46,62	—
$2AsO_5$	115	53,18	—	52,38	52,96	—	52,00
		100,00			99,44		

Der Wassergehalt bei 100° entspricht nur ungefähr der Formel

$$5ZnO,2AsO_5 + 4HO$$

Ber.	1.	4.
7,68	7,17	7,38

besser bei 120° der Formel

$$5ZnO,2AsO_5 + 3HO$$

Ber.	1.	4.
5,87	5,92	5,79

Das *basische Salz* $3ZnO,AsO_5$ erhielt ich durch Fällung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit einer Lösung des dreibasischen Natronsalzes als einen gallertartigen Niederschlag. Das Filtrat reagirte sehr schwach alkalisch, es wurde durch Schwefelammonium nicht getrübt. Der Niederschlag enthielt einen kleinen Ueberschuss an Base, ebenso wie es von Graham*) bei dem auf gleiche Art erhaltenen Bleisalze beobachtet ist. Diess ergiebt sich aus folgenden Analysen:

1) 0,3920 Grm., geglüht, gaben mit Schwefel im Wasserstoffstrome 0,2520 ZnS = 0,2104 ZnO = 53,67 p.C.
2) 0,9550 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0955 = 10,00 p.C.
3) 0,3055 Grm., geglüht, gaben wie bei 1) 0,1975 ZnS = 0,1649 ZnO = 53,97 p.C.
4) 0,7405 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, die Lösung durch Ammoniak und Magnesiasalz, das Filtrat durch Schwefelammonium gefällt. Erhalten 0,5505 a. A. M. = 0,3332 AsO_5 = 45,00 p.C. und 0,4730 ZnS = 0,3950 ZnO = 53,35 p.C.

Vergleichen wir diess mit der Berechnung:

	Ber.	1.	3.	4.
$3ZnO$	51,37	53,67	53,97	53,35
AsO_5	48,63	—	—	45,00
	100,00			98,35

Der Wassergehalt bei 100° entspricht der Formel

$$3ZnO,AsO_5 + 3HO$$

*) Pogg. Ann. 32, 51.

Digitized by Google

Ber.	Gef. 2.
10,25	10,00

Bei welcher Temperatur das Wasser fortgeht, habe ich nicht ermittelt.

III. Arsensaures Cadmiumoxyd.

Arsensaures Cadmiumoxyd scheint noch nicht dargestellt zu sein. Ich fand das Verhalten der Cadmiumsalze fast ganz entsprechend dem der Zinksalze.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd wurde mit einer Lösung von $2NaO,AsO_5$ versetzt, so lange noch etwas fiel. Der Niederschlag war anfangs sehr voluminös, wurde aber in wenigen Augenblicken dicht und sank zu Boden; er liess sich leicht auswaschen. Das Filtrat reagirte sauer, gab aber mit kohlensaurem Natron keinen merklichen Niederschlag. Ich erhielt folgende Zahlen:

1) 0,7610 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst und wie gewöhnlich behandelt. Erhalten 0,5130 a. A. M. = 0,3015 AsO_5 = 40,81 p.C.
2) 0,5610 Grm., geglüht, gaben, wie in 1) behandelt, 0,3830 a. A. M. = 0,2318 AsO_5 = 41,32 p.C. Das Filtrat wurde angesäuert und durch HS gefällt. Erhalten 0,3660 CdS = 0,3253 CdO = 57,99 p.C.
3) 0,6705 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0550 = 8,20 p.C.
4) 0,3850 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 120° nichts, beim Glühen 0,0300 = 7,79 p.C.

Zu den folgenden Versuchen diente Salz von einer zweiten Darstellung.

5) 0,7095 Grm., bei 100° getrocknet, gaben, wie in 2) behandelt, 0,4545 a. A. M. = 0,2751 AsO_5 = 38,77 p.C. und 0,4250 CdS = 0,3777 CdO = 53,23 p.C.
6) 1,0505 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 120° nichts, bei schwachem Glühen 0,0805 = 7,66 p.C., bei stärkerem noch 0,0050 = 0,48 p.C.
7) 0,7720 Grm., geglüht, wurden mit 2 Grm. Schwefel und 2 Grm. kohlensaurem Natron geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt. Im Filtrat wurde das Schwefelarsen durch HCl und KO,ClO_5 oxydirt und wie gewöhn-

Digitized by Google

lich bestimmt. Erhalten 0,4975 CdS = 0,4422 CdO = 57,28 p.C. und 0,5245 a. A. M. = 0,3175 AsO_5 = 41,12 p.C.

8) 0,2585 Grm., geglüht, gaben beim Schmelzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom 0,1695 CdS = 0,1507 CdO = 58,28 p.C.

Diese Zahlen entsprechen der Formel für das geglühte Salz:

$$5CdO,2AsO_5 = 3CdO,AsO_5 + 2CdO,AsO_5$$

	Aeq.	Ber.	1.	2.	7.	8.
5CdO	64	58,18	—	57,99	57,28	58,28
$2AsO_5$	115	41,82	40,81	41,32	41,12	—
		100,00		99,31	98,40	

und für das wasserhaltige

$$5CdO,2AsO_5 + 5HO$$

	Ber.	3.	4.	5.	6.
5CdO	53,78	—	—	53,23	—
$2AsO_5$	38,66	—	—	38,77	—
5HO	7,56	8,20	7,79	—	7,66
	100,00				

Es verliert bei 120° noch kein Wasser.

Die Constanz der Zusammensetzung dieses Salzes sowohl, wie des entsprechenden Zinksalzes, erweckt die Vermuthung, dass wir es hier vielleicht nicht mit einem Gemisch, sondern mit einer wahren chemischen Verbindung von der Formel $5RO,2AsO_5$ zu thun haben. Aehnlich verhalten sich übrigens auch die Kupfersalze.

Das *basische Salz* $3CdO,AsO_5$ wird ganz wie das Zinksalz erhalten, mit dem es auch in allen übrigen Eigenschaften übereinstimmt. Die Analyse zeigte auch hier einen Ueberschuss an Basis.

1) 0,6650 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0240 = 3,61 p.C.

Der geglühte Rückstand gab, wie gewöhnlich behandelt, 0,3685 a. A. M. = 0,2230 AsO_5 = 34,80 p.C. Im Filtrat*) wurde das Cadmium durch Schwefelammonium gefällt; erhalten 0,4615 CdS = 0,4102 CdO = 64,00 p.C.

*) In demselben bildet sich gewöhnlich durch Verdunstung des Ammoniak ein krystallinischer Niederschlag von Chlorcadmium-Ammoniak. Man muss darauf achten, ihn durch genügenden Ammoniak-

Digitized by Google

2) 0,3170 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0150 = 4,76 p.C.

Der geglühte Rückstand gab beim Schmelzen mit Schwefel im H-strom 0,2150 CdS = 0,1911 CdO = 63,27 p.C.

3) 0,3095 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0130 = 4,20 p.C.

4) 0,3970 Grm., bei 100° getrocknet, gaben wie in 1) 0,2260 a. A. M. = 0,1368 AsO_5 = 34,46 p.C.

Die Formel $3CdO,AsO_5$ erfordert in 100 Theilen:

	Ber.	1.	2.
3CdO	62,54	64,00	63,27
AsO_5	37,46	34,80	—
	100,00	98,80	

Der Wassergehalt entspricht etwa der Formel

$$2(3CdO,AsO_5) + 3HO$$

	Ber.	1.	2.	3.	4.
6CdO	59,91	—	—	—	—
$2AsO_5$	35,88	—	—	—	34,46
3HO	4,21	3,61	4,76	4,20	—
	100,00				

IV. Arsensaures Kupferoxyd.

Auch über künstlich dargestellte Kupfersalze der Arsensäure besitzen wir nur sehr spärliche Angaben. Die von Chevenix (Philos. Transact. 1801) mitgetheilten Analysen hielt schon Thomson*) für zu alt, als dass sie besonderes Vertrauen verdienten. Die Angabe von Mitscherlich ist schon oben erwähnt. Nach Berzelius (Lehrb. 3. Aufl.) erhält man die Verbindung $2CuO,AsO_5$ als grünes Pulver durch Fällung mit arsensaurem Alkali (welchem?). Um so zahlreicher sind die Analysen der in der Natur vorkommenden Kupferarseniate, deren es bekanntlich eine beträchtliche Menge giebt.

Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wurde mit einer Lösung von neutralem arsensauren Natron versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand; derselbe war sehr voluminös und von schön hellblauer Farbe, höchstens mit einem

zusatz zu lösen, weil er durch Schwefelammonium nicht sogleich zersetzt wird. — Derselbe Niederschlag bildet sich auch stets beim allmählichen Ansäuern des Filtrats.

*) Schwgg. Journ. 29, 438.

Digitized by Google

Stich ins Grünliche. Er wurde mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaction ausgewaschen, dann getrocknet, zerrieben und nochmals mit warmem Wasser gewaschen, bis die Natronreaction nur noch schwach war. Getrocknet hatte die Verbindung eine schön hellblaue, nach dem Glühen eine mattgrüne Farbe. Bei der Analyse zeigte sich ein Natrongehalt.

1) 0,6285 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0345 = 5,49 p.C.
2) 0,6285 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur 0,0040 = 0,64 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0415 = 6,60 p.C. (= 6,00 p.C. der bei 130° getrockneten Substanz).

Der geglühte Rückstand gab, in HCl gelöst, mit NH_4O und MgO,SO_3 0,5100 a. A. M. = 0,3087 AsO_5 = 52,59 p.C., das Filtrat, mit Schwefelammonium gefällt, 0,2580 Cu_2S = 43,95 p.C. CuO.

3) 0,7195 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, mit SO_2 behandelt und durch HS gefällt. Das Filtrat gab eingedampft und geglüht 0,0730 NaO,SO_3 = 0,0319 NaO = 4,43 p.C.
4) 0,6455 Grm., bei 100° getrocknet, gaben, wie in 2) behandelt, 0,5250 a. A. M. = 0, 3177 AsO_5 = 49,22 p.C. und 0,2660 Cu_2S = 41,21 p.C. CuO.

Unter Annahme von 6,60 Glühverlust (2) giebt diess für die geglühte Substanz 52,70 p.C. AsO_5 und 44,12 p.C. CuO.

Aus diesen Zahlen lässt sich keine auch nur einigermassen wahrscheinliche Formel ableiten, ich begnüge mich daher, die gewonnenen Resultate der berechneten Zusammensetzung von $2CuO,AsO_5$ und $3CuO,AsO_5$ gegenüberzustellen

		Ber.		Gef.		
	Aeq.	$2CuO,AsO_5$	$3CuO,AsO_5$	2.	3.	4.
CuO	39,7	40,84	50,88	43,95		44,12
AsO_5	115	59,16	49,12	52,59		52,70
		100,00	100,00			
				NaO	4,43	

Da mir zur Zeit, als ich diese Analysen anstellte, noch nicht bekannt war, mit welcher Hartnäckigkeit die unlöslichen arsensauren Salze mitunter Alkalien zurückhalten — ein

Digitized by Google

Verhalten, das, wie wir gesehen haben, bisweilen jedenfalls auf einer wirklichen chemischen Verbindung beruht — so versuchte ich, ob sich das Natron vielleicht dadurch entfernen liesse, dass man die Verbindung glühte und dann mit kochendem Wasser auswusch. Ich erreichte aber dadurch weiter nichts, als einen Verlust von Arsensäure: das Waschwasser reagirte beim Beginn des Auswaschens stark sauer. Noch deutlicher zeigen diess die beiden folgenden Analysen, von denen sich die erste auf eine Substanz bezieht, die einmal, die zweite auf eine, die zehnmal hintereinander den erwähnten Operationen unterworfen war; diese theilte nach dem zehnten Glühen dem Wasser keine saure Reaction mehr mit.

I. 0,6975 Grm., geglüht, gaben, wie in 2) behandelt, 0,5830 a. A. M. = 0,3529 AsO_5 = 50,59 p.C. und 0,3205 Cu_2S = 45,95 p.C. CuO.

II. 0,7195 Grm., geglüht, gaben, ebenso behandelt, 0 5747 a. A. M. = 0,3478 AsO_5 = 48,34 p.C. und 0,3365 Cu_2S = 46,77 p.C. CuO.

Zur bessern Vergleichung mit den obigen, stelle ich diese Analysen daneben

	Mittel aus 2—4	I.	II.
CuO	44,04	45,95	46,77
AsO_5	52,65	50,59	48,34
Na	4,43	—	—

Die zersetzende Wirkung des Wassers auf das arsensaure Kupferoxyd beobachtete ich ferner bei der nun vorgenommenen Fällung durch neutrales arsensaures Ammoniak, von dem ich eine abgewogene Quantität verwandte, die zur Fällung von $2CuO,AsO_5$ etwas mehr als hinreichend war. Ich erhielt dabei nicht nur ein sauer reagirendes Filtrat, sondern auch alle Waschwässer reagirten sauer, was bisher bei keiner der beschriebenen Verbindungen der Fall war. Da sie aber kein Kupfer enthielten, so entzog das Wasser nur Säure, genau wie es Debray (a. a. O.) für das dreibasische phosphorsaure und arsensaure Kupferoxyd fand, während in andern Fällen, wie er ganz richtig bemerkt, eine Zerlegung in saures und basisches Salz eintritt. Das Kupferoxyd hat vielleicht eine Neigung, basische Arseniate zu bilden, wenigstens sprechen dafür die natürlich vorkommenden Verbindungen.

Digitized by Google

Ich lasse nun die Zahlen folgen, die ich bei der Analyse des durch Ammoniaksalz dargestellten Niederschlags erhielt. Eine ganz befriedigende Arsensäurebestimmung kann ich allerdings nicht anführen; da indess das Salz nur geringe Spuren von Ammoniak enthielt, so bleibt über die Zusammensetzung kein Zweifel.

1) 0,6505 Grm., geglüht, gaben, wie gewöhnlich behandelt, 0,5460 a. A. M. = 0,3305 AsO_5 = 50,81 p.C. und 0,3055 Cu_2S = 46,96 p.C. CuO.
2) 0,4235 Grm., geglüht, gaben beim Schmelzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom 0,1990 Cu_2S = 46,98 p.C. CuO.
3) 0,2520 gaben ebenso 0,1195 Cu_2S = 47,42 p.C. CuO.
4) 0,3950 Grm., geglüht, wurden mit kohlensaurem Natronkali und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze hinterliess beim Behandeln mit Wasser 0,1835 CuO = 46,46 p.C. Die Lösung gab nach Abscheidung der Kieselsäure 0,3560 a. A. M. = 0,2155 AsO_5 = 54,56 p.C.
5) 0,9675 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur 0,0065, beim Glühen im Ganzen 0,0640 = 6,62 p.C. (= 5,98 p.C. der bei 130° getrockneten Verbindung).

Abgesehen von einem ganz geringen Ueberschuss an Kupferoxyd, berechnet sich daraus die Formel

$$5CuO,2AsO_5 = 3CuO,AsO_5 + 2CuO,AsO_5.$$

	Ber.	1.	2.	3.	4.
5CuO	46,32	46,96	46,98	47,42	46,46
$2AsO_5$	53,68	50,81	—	—	54,56
	100,00	97,77			101,02

Der Wassergehalt entspricht bei 130° der Formel

$$5CuO,2AsO_5 + 3HO.$$

Ber.	Gef.
5,93	5,98

Endlich bemerke ich noch, dass das Kupferoxyd im Stande ist, mit Arsensäure und Ammoniak Verbindungen einzugehen. Ich erhielt eine solche durch Fällung einer Kupfervitriollösung mit überschüssigem arsensauren Ammoniak, unter Zusatz von so viel Ammoniak, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit möglichst neutral reagirte. Ich habe indess vorläufig nur den Glührückstand analysirt; er entsprach der Formel des vorigen Salzes.

Digitized by Google

V. Arsensaures Wismuthoxyd.

Ich erhielt diese Verbindung zuerst zufällig beim Auflösen eines wismuthhaltigen Kobaltglanzes in Salpetersäure als ein gelblichweisses Pulver; die mir damals unbekannte Unlöslichkeit in Salpetersäure veranlasste mich, die Verbindung genauer zu untersuchen, da ich vermuthete, dass sie sich zur Bestimmung des Wismuths verwerthen lassen würde.

Die Unlöslichkeit des arsensauren Wismuthoxyds in Salpetersäure ist schon von Scheele beobachtet worden. Thénard fand es in Salzsäure löslich. Berzelius giebt ihm die Formel $2BiO,AsO_5$ (Bi = 71), d. h. nach dem jetzt gebräuchlichen Atomgewichte des Wismuths

$$2BiO_3,3AsO_5.$$

Ich habe diese Verbindung nie erhalten, sondern stets

$$BiO_3,AsO_5,$$

im geglühten Zustande, bei 100—120°:

$$BiO_3,AsO_5 + HO.$$

Sie ist vollkommen unlöslich in Salpetersäure, selbst starker, *bei Anwesenheit von Arsensäure oder arsensaurem Alkali,* dagegen etwas löslich beim Vorwalten der Wismuthlösung. In Salzsäure löst sie sich dagegen leicht; die Lösung wird durch eine hinreichende Menge Wasser so vollständig gefällt, dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt wird. Die Fällung ist nicht frei von Arsensäure, man kann ihr aber durch Wiederholung der Operation mehr und mehr, vielleicht alle, entziehen. Durch ätzende Alkalien und Ammoniak wird die Verbindung selbst in der Siedhitze und bei wiederholter Behandlung nicht vollständig zerlegt, dagegen gelingt die Zersetzung leicht vollständig durch wiederholtes Lösen in Chlorwasserstoffsäure und Ausfällen mit Ammoniak.

Die von mir analysirte Verbindung war auf mehrere verschiedene Arten erhalten.

a) Eine möglichst schwach saure Wismuthlösung wurde mit einer Lösung von $2NaO,AsO_5$ vermischt, welche auf $2BiO_3$ mehr als $3AsO_5$ enthielt. Weder Filtrat noch Waschwässer enthielten Spuren von Wismuth.

1) 0,8106 Grm., bei 100° getrocknet, wurden in HCl gelöst, mit NaO,SO_2 gekocht und durch HS gefällt. Der Nie-

Digitized by Google

derschlag wurde mit Schwefelammonium ausgezogen, in Salpetersäure gelöst, durch kohlensaures Ammoniak gefällt; der Auszug durch HCl und KO,ClO_5 oxydirt und das Arsen bestimmt. Erhalten 0,5200 BiO_3 = 64,15 p.C. und 0,4355 a. A. M. = 0,2636 AsO_5 = 32,52 p.C.

2) 0,7123 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0160 = 2,24 p.C.
3) 4,3990 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur 0,0075, beim Glühen noch 0,1030 = 2,34 p.C. der bei 130° getrockneten Verbindung.
4) 1,0820 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, mit Weinsäure und Ammoniak versetzt und durch MgO,SO_3 gefällt. Im Filtrat das Wismuth durch Schwefelammonium. Erhalten 0,7030 BiO_3 = 64,97 p.C. und 0,5965 a. A. M. = 0,3611 AsO_5 = 33,37 p.C.

b) Eine stark saure salpetersaure Wismuthlösung wurde mit einem grossen Ueberschuss von Arsensäure versetzt. Das Filtrat enthielt kein Wismuth. Die Analyse ergab in dem Niederschlage einen kleinen Ueberschuss von Arsensäure, wie auch beim Glühen eine Verflüchtigung von etwas arseniger Säure bemerkt wurde.

1) 0,6977 Grm., bei 120° getrocknet, wurden wie in a, 4) behandelt und gaben 0,3920 a. A. M. = 0,2374 AsO_5 = 34,02 p.C. und 0,4430 BiO_3 = 63,50 p.C.
2) 2,7520 Grm., bei 120° getrocknet, verloren beim Glühen 0,1040 Grm. = 3,78 p.C.
3) 0,5445 Grm., bei 120° getrocknet, von einer anderen Darstellung verloren beim Glühen 0,0140 = 2,57 p.C.

c) Erhalten aus möglichst schwach saurer Wismuthlösung durch einen geringen Ueberschuss von $3NaO,AsO_5$. Die Analyse ergab:

1) 0,6370 Grm., bei 100° getrocknet, wurden in HCl gelöst, durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, das Schwefelwismuth wie gewöhnlich als BiO_3 bestimmt. Erhalten 0,4185 = 65,70 p.C.
2) 0,6275 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0120 = 1,91 p.C.

Digitized by Google

d) Ebenso erhalten wie c, nur wurde bei der Fällung so viel Ammoniak zugesetzt, dass die überstehende Flüssigkeit möglichst neutral reagirte.

1) 0,7130 Grm., bei 100° getrocknet, gaben, wie in c, 1 behandelt 0,4770 BiO_3 = 66,90 p.C.
2) 0,7370 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0180 = 2,44 p.C. Es zeigten sich dabei Spuren von Untersalpetersäure-Dämpfen, ein Beweis für eine geringe Beimischung von basischem Wismuthnitrat (daher auch der zu grosse Gehalt an Wismuthoxyd).

Sämmtliche Analysen führen für die wasserhaltige Verbindung zu der Formel

$$BiO_3,AsO_5 + HO.$$

	Aeq.	Ber.	a, 1.	a, 2.	a, 3.	b, 1.	b, 2.	b, 3.	c, 1, 2.	d, 1, 2.
BiO_3	232	65,17	64,15	—	—	63,50	—	—	65,70	66,90
AsO_5	115	32,30	32,52	—	—	34,02	—	—	—	—
HO	9	2,53	—	2,24	2,34	—	3,78	2,57	1,91	2,44
		100,00								

Wasserfrei: BiO_3,AsO_5.

	Ber.	Gef.
BiO_3	66,86	64,97
AsO_5	33,14	33,37
	100,00	98,34

Die Beständigkeit der Zusammensetzung und die Unlöslichkeit in Salpetersäure machen das arsensaure Wismuthoxyd vorzüglich geeignet zur Bestimmung des Wismuths aus salpetersaurer Lösung. Um diess durch directe Proben zu bestätigen, wurden abgewogene Mengen von frisch geglühtem Wismuthoxyd in Salpetersäure gelöst, eine überschüssige Lösung von arsensaurem Natron oder Arsensäure zugesetzt und einige Stunden stehen gelassen. Rührt man mit einem Glasstabe um, so muss man sich hüten, die Wände des Gefässes zu stark zu reiben, weil sich an diesen Stellen der Niederschlag sehr festsetzt. Erwärmen ist überflüssig. Das Auswaschen geschah durch Decantiren in ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filter, und ging bei dem schnellen Absitzen des schweren Niederschlags sehr gut von statten. Gewöhnlich fing das Waschwasser, wenn man etwa bei der 10000fachen Verdün-

Digitized by Google

nung angelangt war, an, etwas trübe durch das Filter zu gehen: bei diesem Punkte wurde daher mit dem Auswaschen aufgehört und die Hauptmenge des Niederschlags in eine gewogene kleine Porcellanschale gespült. Die höchst geringe Menge des durch das Filter gegangenen Niederschlags kann man ruhig vernachlässigen. Filter und Schale werden dann bei 120° bis zu der sehr schnell eintretenden Gewichtsconstanz getrocknet. Glühen des Niederschlags ist nicht zu empfehlen, weil selbst bei Anwendung von salpetersaurem Ammoniak die Filterkohle reducirend wirkt. Bei den Versuchen 1) und 2) wurde neutrales arsensaures Natron, bei 3) Arsensäure zur Fällung verwandt.

	Angewandte Menge BiO_3	Erhaltene Verbindung $BiO_3, AsO_5 + HO$	$= BiO_3$	Also statt 100 gefunden
1)	0,6900	1,0575	0,68917	99,88
2)	0,6910	1,0605	0,69113	100,02
3)	0,6430	0,9860	0,64257	99,93

Wahrscheinlich lässt sich das arsensaure Wismuthoxyd auch zur Trennung des Wismuthoxyds von den meisten andern Oxyden (nicht von allen, Eisenoxyd z. B. wird mit niedergerissen) benutzen, ich habe jedoch nur einen Versuch mit Cadmiumoxyd gemacht, der auch ziemlich befriedigend ausfiel. Zur Ausfällung diente Arsensäure.

	Angewandt	Erhaltene Verbindung	$= BiO_3$	Statt 100
BiO_3	0,3655	0,5690	0,37082	101,45
CdO	0,2730	—	—	—

Meine Versuche dagegen, das arsensaure Wismuthoxyd zur Bestimmung der Arsensäure aus saurer Lösung zu benutzen, was mir um so wichtiger erschien, als derartige Methoden bekanntlich fehlen, führten zu ungünstigen Resultaten. Anfangs erhielt ich zwar befriedigende Ergebnisse, später jedoch nicht, wenigstens nicht regelmässig. Ich habe nämlich schon oben erwähnt, dass das arsensaure Wismuthoxyd in einem Ueberschuss von saurer Wismuthlösung nicht ganz unlöslich ist; diese Löslichkeit nimmt zu mit der Stärke der Salpetersäure. Wählt man wieder, namentlich beim Auswaschen, die Salpetersäure zu schwach, so scheidet sich basisches Nitrat aus. Die Ausführbarkeit der Methode scheitert

Digitized by Google

also an derselben Klippe, wie die von Chancel*) empfohlene Bestimmung der Phosphorsäure durch Wismuthoxyd.

Eine andere Frage wäre, ob sich das Wismuthoxyd nicht ebenso gut, wie als arsensaures, auch als phosphorsaures Salz bestimmen liesse, worüber weitere Versuche entscheiden müssten.

XVIII. Das Atomgewicht des Lanthans.

Von

H. Zschiesche.

Vor einigen Jahren hatte ich Gelegenheit, eine grössere Menge schwedischen Cerits, dessen Didymgehalt Herr Prof. Werther zur Darstellung einer gewissen Sorte Flintglases benutzt hat, zu verarbeiten. Das dabei erhaltene Ceroxydul-oxyd erhielt Hr. L. C. Marquardt in Bonn, der so gütig war, den Cerit zu überlassen, zurück; das möglichst von Lanthan befreite Didym wurde zu besagtem Zwecke verwendet, und es blieb eine nicht unbeträchtliche Menge Didym haltigen Lanthans in meinen Händen zurück.

Auf eine höchst umständliche Weise, deren Mittheilung ich mir für später vorbehalte, wurde dieser Rückstand von Didym so weit befreit, dass eine in der Kälte gesättigte Lösung des endlich erhaltenen Lanthansulfates in einer 17 Centim. langen Schicht keine Absorptionslinie im Spectralapparate mehr zeigte. Specielle Proben ergaben, dass eine Lösung die $^1/_{28000}$ Didymoxyd enthielt, bei dieser Länge der Schicht noch eine Gladstone'sche Linie erkennen liess.

Auf dieses Erkennungsmittel der Reinheit der Lanthansalze von beigemengtem Didym muss ein besonderer Werth gelegt werden, da uns kein anderes zu Gebote steht und dasselbe von ausserordentlicher Feinheit ist.

Bei der ungemeinen Schwierigkeit das Didym zu entfernen, dürfte man wohl die Vermuthung hegen, dass kaum eins der vor Entdeckung dieser Methode untersuchten Lanthansalze didymfrei gewesen sei.

---

*) Dies. Journ. 87, 247.

Digitized by Google

Soweit ich nun die Literatur nachzusehen im Stande war, findet sich über diese Prüfung nur eine Notiz von Czudnowicz*), der aber, wie die Spectralprobe seiner in der hiesigen Sammlung vorhandenen Präparate auswies, auch kein völlig reines Material hatte.

Ebenso scheint es mit dem Hermann'schen Präparate der Fall gewesen zu sein, denn derselbe spricht von einem Lanthansuperoxyd von der ganz aussergewöhnlichen Formel $La_{62}O_{63}$ Mein Lanthanoxyd nahm beim Erhitzen im Sauerstoffstrome nicht an Gewicht zu, weder bei gelinder noch bei hoher Hitze, und behielt sein Gewicht beim nachherigen Glühen im Wasserstoffstrome, so dass ein Lanthansuperoxyd nicht zu existiren scheint, und die von Hermann beobachtete über ein Atom hinausgehende Sauerstoffmenge wohl einer Höheroxydation des verunreinigenden Didymoxyds zugeschrieben werden darf.

Die Reinheit meines Präparats veranlasste mich, eine Atomgewichtsbestimmung vorzunehmen, da über die Höhe desselben noch mancherlei verschiedene Angaben gemacht werden.

Herr Prof. Werther hatte beobachtet, dass das Sulfat der Erbinerde beim Glühen über dem Gebläse seine Schwefelsäure leicht und vollständig verliere und ein Gleiches beim Didymsulfat, wiewohl nicht so schnell und vollständig stattfindet. Ich selbst hatte durch Zufall die Bemerkung gemacht, dass beim Entwässern des Lanthansulfats bei höherer Temperatur (Glühhitze) ein zu grosser Wasserverlust eintrat, der nur auf Rechnung flüchtig gewordener Schwefelsäure gesetzt werden konnte. Ein erneuter Versuch ergab, dass bei anhaltendem Weissglühen im Gebläse sämmtliche Schwefelsäure zu verjagen sei, und nun ergab sich die Methode der Atomgewichtsbestimmung aus dem Sulfate von selbst, indem zuerst bei 230° das Wasser entfernt, und der Rückstand dann bis zu constantem Gewicht geglüht wurde, wozu freilich ein mindestens halbstündiges lebhaftes Weissglühen bei circa 1,5 Grm. der Substanz erforderlich war.

*) Dies. Journ. 80, 34.

Digitized by Google

Auf die Mängel der Atomgewichtsbestimmung von Otto, Choubine, Marignac hat ausser Letzterem selbst, schon Hermann*) hingewiesen; Czudnowicz legt seiner eigenen Bestimmung selbst nur untergeordneten Werth bei. Mosander**) giebt selbst an *ungefähr* 580. Holzmann schwankt zwischen 576—580.

Ich fand beim ersten Versuche, der noch an gewissen Unsicherheiten litt, da ich zur Entfernung des Wassers nur bis zur ungenügenden Temperatur von 200° erhitzt hatte, in 1,859 $\dot{L}a\ddot{S},3\dot{H}$

$\dot{L}a$	0,816	= 43,89 p.C.
$\ddot{S}$	0,633	= 34,05 „
$\dot{H}$	0,41	= 22,05 „

Die folgenden Versuche wurden mit einer kleineren Menge Substanz ausgeführt, um völliges Entfernen der Schwefelsäure zu erleichtern, und die Wasserbestimmung wurde über einer sehr kleinen Flamme ausgeführt, da eine völlige Entwässerung erst bei circa 230° im Trockenschranke einzutreten schien.

Dass die von Schwefelsäure durch Glühen befreite Substanz in salzsaurer Lösung auf einen etwaigen Rückhalt an Schwefelsäure nach jedem Versuche geprüft wurde, versteht sich wohl von selbst. Es wurden erhalten in folgenden Versuchen:

I. Aus 0,977 Substanz:

$\dot{H}$	0,221	= 22,629 p.C.
$\ddot{S}$	0,327	= 33,470 „
$\dot{L}a$	0,429	= 43,909 „
	0,977	100,008 p.C.

II. Aus 1,210 Substanz:

$\dot{H}$	0,273	= 22,562 p.C.
$\ddot{S}$	0,403	= 33,306 „
$\dot{L}a$	0,534	= 44,132 „
	1,210	100,000 p.C.

III. Aus 1,500 Substanz:

$\dot{H}$	0,341	= 22,73 p.C.
$\ddot{S}$	0,498	= 33,20 „
$\dot{L}a$	0,661	= 44,07 „
	1,500	100,00 p.C.

*) Dies. Journ. **82**, 395.

) Dies. Journ. **80, 33.

Digitized by Google

IV. Aus 0,576 Substanz:

$\dot{H}$	0,130 =	22,57 p.C.
$\ddot{S}$	0,192 =	33,333 „
$\dot{La}$	0,254 =	44,09 „
	0,576	99,993 p.C.

V. Aus 0,608 Substanz:

$\dot{H}$	0,1375 =	22,61 p.C.
$\ddot{S}$	0,2015 =	33,16 „
$\dot{La}$	0,269 =	44,24 „
	0,608	100,01 p.C.

VI. Aus 0,826 Substanz:

$\dot{H}$	0,187 =	22,63 p.C.
$\ddot{S}$	0,273 =	33,051 „
$\dot{La}$	0,366 =	44,310 „
	0,826	99,991 p.C.

Im Mittel aller Versuche:

$\dot{H}$	22,5885
$\ddot{S}$	33,2533
$\dot{La}$	44,1251
	99,9669

Aus diesen Zahlen berechnet sich das Atomgewicht des Lanthanoxyds auf 53,0707, so dass man wohl 53 als richtige Zahl annehmen dürfte und also 45 als das Atomgewicht des Lanthans.

Nach dem Resultate der einzelnen Versuche würde es sein

nach	I	$\dot{La}$	52,472	La	44,472
„	II	„	53,000	„	45
„	III	„	53,096	„	45,096
„	IV	„	52,985	„	44,985
„	V	„	53,366	„	45,360
„	VI	„	53,625	„	45,625

Im Durchschnitt 53,09 für Lanthanoxyd und 45,09 für Lanthan.

Otto giebt an: dies. Journ. 82, 395:

	36,08
Choubine	36,142
Rammelsberg	44,38
Holzmann	46,1 46,3 46,4

Digitized by Google

Mosander (ohngefähr)	46,47
Czudnowicz	46,77
Marignac	47,00
Hermann	46,456.

Die Eigenschaften des zu obigen Bestimmungen angewandten Lanthansulfats und des daraus erhaltenen Lanthanoxyds waren folgende:

Das Sulfat war in zarten weissen langen Nadeln krystallisirt, verlor erst über 200° sein Wasser, und vertrug ohne Zersetzung gelinde Glühhitze. Beim Entwässern wurden die glänzenden Krystalle matt. Das Oxyd sah, wie schon von Hermann angegeben, lachsfarbig aus, löste sich leicht ohne Aufbrausen und unter heftiger Erwärmung in Salpetersäure, gab mit Oxalsäure in stark salpetersaurer Lösung keinen, in verdünnter einen pulverigen weissen, nicht käsigen Niederschlag und wurde beim Stehen an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure zu weissem kohlensauren Lanthanoxyd.

XIX. Fernere Beiträge zur Isomorphie des Kaliums, Thalliums, Cäsiums und Rubidiums.

Die gleiche Krystallform entsprechender Verbindungen der oben genannten Metalle habe ich auch an den Quadroxalaten beobachtet und eine ziemlich grosse Anzahl einzelner Krystallisationen, in deren Mutterlauge Kali, Cäsion und Rubidion sich befanden, dargestellt, um den Einfluss der relativen Menge jener Metalloxyde auf etwaige Winkelabweichungen zu studiren. Da diese Salze bekanntlich im ein- und eingliedrigen System krystallisiren, so ist es oft nicht möglich wegen der theilweis mangelhaften Ausbildung der Krystalle die erforderlichen 5 Winkelwerthe zu ermitteln.

Im Allgemeinen sind unter gewissen günstigen Bedingungen sehr grosse und ziemlich gut spiegelnde Krystalle zu erhalten, die nicht so flächenreich sind, als das Kalisalz, aber mehr wie dieses Neigung zu treppenförmigen Ausfressungen gewisser Flächen besitzen. Am schlimmsten zerfressen zeigen sich die Krystalle des isolirten Cäsium- und des Rubidiumquadroxalats, am schönsten ausgebildet die des isolirten Thal-

Digitized by Google

liumquadroxalats, welches ich überhaupt bis jetzt noch nicht mit den übrigen combinirt habe. Die Form desselben ist nach wenigen vorläufigen Messungen mit der des Kalium-, Cäsium- und Rubidiumquadroxalats übereinstimmend.

Die einschlagenden Krystallmessungen und Analysen, für welche ich nach einer scharfen Trennungsmethode des Cäsiums und Rubidiums noch vergeblich suche, werde ich später mittheilen. Ich hoffte in dem Verhalten des Chlorcäsiums und Chlorrubidiums gegen Zinnchlorid eine Scheidungsmethode zu finden, aber sie ist ebenfalls nicht genau. Ich erhielt nämlich im October vor. Jahres durch die Güte des Herrn Heräus in Hanau zwei Präparate, die Resultate seiner Scheidung des Kaliums von dem Cäsium und Rubidium, welche aus Cäsium- und Rubidium-Zinnchlorid bestanden. Jedes derselben krystallisirt in Octaëdern, das Rubidiumsalz besteht aus $RbCl + SnCl_2$, das Cäsiumsalz wahrscheinlich auch, doch haben meine Analysen noch nicht genügend gute Zahlen geliefert. Diese Salze nun sind in Wasser und verdünnter Salzsäure weit schwerer löslich, als das entsprechende Kaliumsalz, und sie selbst besitzen unter sich ebenfalls verschiedene Löslichkeit, aber darauf liess sich bis jetzt keine Trennung des Cäsiums vom Rubidium gründen. Auch über diese Verbindungen werde ich später Weiteres mittheilen. W.

XXI.

Ueber Achtaragdit und Granatin, ein eigenthümliches Gestein.

Von

R. Hermann.

In Ostsibirien, in der Nähe der Mündung des Baches Achtaragda in den Wilui, findet sich ein sehr merkwürdiges Gestein. Dasselbe wurde bisher für Serpentin gehalten. Da es sich aber, sowohl durch seine äussere Beschaffenheit, als auch durch seine Schmelzbarkeit wesentlich vom Serpentin unterschied, so habe ich es näher untersucht. Dabei zeigte es sich,

Digitized by Google

dass dieses Gestein aus einer homogenen Verbindung von Granat und Serpentin bestand, dass es mithin eine Mischung hat, die es von allen bisher bekannten Gesteinen unterscheidet. Ich habe es daher *Granatin* genannt, eine Bezeichnung, die aus den Worten Granat und Serpentin zusammengesetzt ist, um damit seine Zusammensetzung anzudeuten.

Eingewachsen in diesen Granatin sind die bekannten schönen Krystalle von Grossular und Vesuvian vom Wilui. Ausserdem finden sich darin, wiewohl viel seltener, pseudomorphe Krystalle in Triakistetraëdern, die Breithaupt Achtaragdit genannt hat. Da wir von letzterem Minerale bisher noch keine ausführliche Analyse besitzen, so habe ich es ebenfalls näher untersucht.

1) Ueber Granatin.

Der Granatin ist ein derbes Gestein von tuffartigem Ansehen, mit unebenem matten Bruche. Undurchsichtig. Aschgrau.

Unter der Lupe erscheint das Gestein homogen, aber nicht ganz dicht, sondern etwas porös und zellig. Unter dem Hammer plattet es sich etwas ab und zerspringt schwer zu unförmlichen Stücken und erdigem Pulver. Härte 3. Spec. Gew. 2,66.

Das Pulver des Granatins braust *nicht* mit Säuren.

In der Zange erhitzt, schmilzt das Gestein an den Kanten zu einer grauen Schlacke.

Im Kolben erhitzt, entweicht brenzliches Wasser.

Mit Flüssen giebt es Eisen- und Kiesel-Reaction.

Der geringe Gehalt des Gesteins an Eisenoxydul wurde, wie folgt, bestimmt.

Feines Pulver desselben wurde mit seinem gleichen Gewicht Fluornatrium gemischt. Dieses Gemenge wurde mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und unter Abschluss von Luft so lange erhitzt, als sich Fluorsilicium entwickelte. Hierauf wurde die saure Masse mit Wasser verdünnt und mit Chamäleon titrirt. Dabei fand sich nur ein Gehalt von 0,06 p.C. Eisenoxydul.

Digitized by Google

Die anderen Bestandtheile des Granatins wurden auf bekannte Weise bestimmt und dabei erhalten:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	41,09	21,35	
Thonerde	9,75	4,55	
Eisenoxyd	8,83	2,65	11,79
Eisenoxydul	0,06	0,01	
Kalk	16,10	4,58	
Talkerde	17,92	7,05	
Wasser	6,25	5,55	
Manganoxydul	Spur		
	100,00		

Da nun im Granate die Summe des Sauerstoffs der Basen gleich ist dem Sauerstoff der Kieselsäure und der Sauerstoff der Thonerde, des Eisenoxyds, Eisenoxyduls und Kalks in 100 Theilen Granatin 11,79 beträgt, so bleiben 9,56 Sauerstoff für die Kieselsäure des Serpentins; diese aber entsprechen 18,40 Theilen Kieselsäure.

Der Serpentin des Granatins bestand demnach aus:

		in 100 Theilen
Kieselsäure	18,40	43,32
Talkerde	17,92	42,00
Wasser	6,25	14,68
	42,57	100,00

Nach der Formel $\dot{M}g_3\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$ zusammengesetzter Serpentin besteht aber in 100 Theilen aus:

Kieselsäure	44,14
Talkerde	42,97
Wasser	12,89
	100,00

Der Granat des Granatins dagegen bestand aus:

		In 100 Theilen	
Kieselsäure	22,69	39,53	
Thonerde	9,75	16,97	
Eisenoxyd	8,83	15,37	15,47
Eisenoxydul	0,06	0,10	
Kalk	16,10	28,03	
	57,43	100,00	

Ein nach der Formel $(\dot{C}a_5\dot{F}e)\ddot{S}i_3 + (\ddot{A}l^3/_2\ddot{F}e^1/_2)\ddot{S}i_3$ zusammengesetzter Granat würde bestehen aus:

Digitized by Google

		In 100 Theilen	
$6\ddot{S}i$	2308,8	38,12	
$^3/_2\ddot{A}l$	963,4	16,11	
$^1/_2\ddot{F}e$	500,0	8,86	16,38
$1\dot{F}e$	450,0	7,52	
$5\dot{C}a$	1757,5	29,39	
	5979,7	100,00	

Der Granatin besteht mithin in 100 Theilen aus:

Granat . . .	57,43 Theile
Serpentin . .	42,57 „
	100,00 Theile

Nur hat sich das Eisenoxydul des Granats im Granatin grösstentheils in Eisenoxyd umgewandelt.

2) Ueber Achtaragdit.

Ueber den Achtaragdit vom Wilui besitzen wir bereits einige Bemerkungen von Breithaupt. Danach hatte er die Form $\frac{{}^{m}O\,{}^{m}}{2}$. Als Bestandtheile wurden bei einer qualitativen Analyse gefunden: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Wasser. Ausserdem glaubte Breithaupt, dass das Mineral ursprünglich Helvin gewesen sein dürfte.

Eine andere Ansicht über die ursprüngliche Beschaffenheit des Achtaragdits stellte Auerbach auf. Derselbe zeigte nämlich im vorigen Jahre in einer Sitzung der kaiserlichen mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg Krystalle von Grossular vom Wilni vor, welche die hemiëdrische Form des Achtaragdits hatten. Auerbach war demnach der Ansicht, dass der Achtaragdit ursprünglich Granat gewesen sein dürfte, der durch Zersetzung eine erdartige Beschaffenheit angenommen habe.

So interessant Auerbach's Beobachtung einer Hemiëdrie des Granats ist, so dürfte sich aber doch der Schluss nicht rechtfertigen lassen, dass der Achtaragdit ein zersetzter Granat sei; denn Granate in der Form von Triakistetraëdern sind doch nur äusserst selten, während holoëdrische Krystalle von Achtaragdit bis jetzt noch gar nicht beobachtet wurden. Wären sie zersetzter Granat, so müssten sie doch auch in den gewöhnlichen Formen des Granats vorkommen.

Digitized by Google

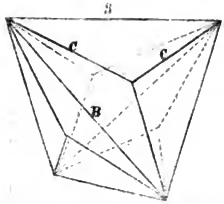
Sichere Anhaltspunkte über die ursprüngliche Beschaffenheit des Achtaragdits liessen sich nur durch genaue Untersuchungen der Form und der Zusammensetzung dieser pseudomorphen Krystalle erwarten.

Das Material zu diesen Untersuchungen verdanke ich der gütigen Mittheilung von H. Piktorsky, der mir zwei schöne, haselnussgrosse Krystalle von Achtaragdit übergab.

Der eine dieser Krystalle war einfach, der andere dagegen ein Zwilling.

Der einfache Krystall bildete ein Triakistetraëder, Fig. 1.

Fig. 1.



Die Abmessungen liessen sich ganz gut mit dem Anlege-Goniometer ausführen, da die Flächen und Winkel der Krystalle sehr scharf ausgeprägt waren. Sie ergaben:

Winkel über der Kante B	109°
Ebener Winkel CC	117°
Ebener Winkel BC	31°

Hiernach enthält das Triakistetraëder des Achtaragdits die Bezeichnung $\frac{{}^{2}O_{2}}{2}$.

Der Zwilling bestand aus 2 Individuen von derselben Form, wie der einfache Krystall.

Beide Individuen hatten eine gemeinsame verticale Axe, um die das Eine gegen das Andere um 90° gedreht war. Es entstand dadurch ein Durchkreuzungs-Zwilling von der bekannten Form derartiger tetraëdrischer Zwillinge, wie sie namentlich beim Fahlerz nicht selten vorkommen.

Die Krystalle hatten eine ziemlich feste, dünne Rinde, die unter der Lupe wie glasirt erschien.

Die innere Masse der Krystalle war dagegen erdig, klebte an der Zunge und entwickelte beim Anhauchen Thongeruch.

Digitized by Google

Farbe der Krystalle äusserlich aschgrau, im Innern heller, fast weiss. Matt. Undurchsichtig. Härte 2,5. Spec. Gew. 2,32.

Das Pulver des Minerals entwickelte mit Salzsäure eine geringe Menge Kohlensäure.

In der Zange erhitzt, schmolz das Mineral an den Kanten zu einer grauen Schlacke.

Im Kolben erhitzt, gab es Wasser.

Mit Flüssen erhielt man die Reactionen des Eisens und der Kieselsäure.

Bei der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff	
Kieselsäure . . .	28,27	14,69	
Thonerde	13,06	6,10	
Eisenoxyd	14,07	4,21	14,50
Eisenoxydul . . .	0,42	0,09	
Kalk	14,41	4,19	
Talkerde	20,07	7,88	
Kohlensäure . . .	1,00	—	
Wasser	8,64	7,68	
Manganoxydul . .	Spur		
	99,94		

Da der Sauerstoff der Thonerde, der Oxyde des Eisens und des Kalks gleich ist dem Sauerstoff der Kieselsäure, da ausserdem der Sauerstoff des Wassers gleich ist dem der Talkerde, so besteht der Achtaragdit in seinem gegenwärtigen Zustande aus einer Verbindung von

70,23 Theilen Granat mit
28,71 „ $\dot{M}g\dot{H}$,

welch letzteres bereits eine geringe Menge Kohlensäure aufgenommen hat. Ausserdem hat sich das Eisenoxydul des Granats grösstentheils in Eisenoxyd umgewandelt.

Fragt man jetzt nach der ursprünglichen Zusammensetzung des Achtragdits, so lassen sich allerdings nur Vermuthungen aufstellen. Da aber die Mischung des Achtaragdits gegenwärtig aus ungefähr 1 At. Granat und 6 At. $\dot{M}g\dot{H}$ besteht, so wäre es wohl möglich, dass die Mischung dieses Minerals ursprünglich aus 1 At. Granat und 2 At. Boracit $= 2\dot{M}g_3\ddot{B}_4$ bestanden hätte. Beide Mineralien kommen in der Form $\frac{^2O^2}{2}$ vor und

Digitized by Google

können daher ohne Form-Veränderung zusammen krystallisiren. Durch Wasserdämpfe könnte die Borsäure aus dieser Verbindung ausgetrieben worden sein, wobei sich die Magnesia mit Wasser verband. Dabei würde also eine Verbindung zurückgeblieben sein, in dem erdigen Zustande, in der sich der Achtaragdit gegenwärtig befindet, und von einer Zusammensetzung wie die ist, aus welcher der Achtaragdit gegenwärtig besteht, nämlich aus 1 At. Granat und 6 At. $\dot{M}g\dot{H}$.

XXII.

Zur Kenntniss des Cers.

Die Versuche, welche Wöhler jüngst zur Reduction des Cers gemacht hat, lieferten folgendes Resultat (Ann. Chem. u. Pharm. **144**, 251).

Es wurde das Glühproduct der Oxalate aus dem Cerit in Salzsäure gelöst, mit etwa gleich viel Salmiak und Chlorkalium vermengt, eingetrocknet und geglüht, bis der Salmiak verflüchtigt war. Die geschmolzene gröblich zerkleinerte Masse trug man rasch, noch warm mit Natrium in einen vorher stark glühend gemachten Thontiegel und entfernte diesen aus dem Feuer, als die Masse geschmolzen und alles Natrium verflüchtigt war. In der dunkelgrauen Masse befanden sich viele kleine Metallkugeln. Grössere Kugeln erhielt man, als der glühende Tiegelboden mit Chlorkalium bedeckt und darauf ein ganzes Stück Natrium gelegt war, welches mit den Cerchloriden überschüttet wurde.

Die Metallkugeln schienen nur aus Cer zu bestehen, sie waren polirt stark glänzend, eisen- bis bleigrau, geschmeidig und so weich, dass sie sich fast wie Blei schneiden liessen. Das spec. Gew. war annähernd = 5,5 bei + 12°. An der Luft liefen sie allmählich blau an, Wasser zersetzten sie erst bei 100° und nur schwach, in Salzsäure lösten sie sich energisch, in verdünnter Salpetersäure lösten sie sich leicht, in concentrirter gaben sie hellbraunes Oxyd, welches sich nur in concentrirter Schwefelsäure löste und die bekannten Ceroxydreactionen gab.

Digitized by Google

Mit dem Löthrohr schwach glühend gemacht, entzündet sich das Metall und verglimmt zu braunem Oxyd, erhitzt man aber plötzlich stärker, so verbrennt es explosionsartig und schleudert glänzende Feuersterne umher. Im fein vertheilten Zustande entzündet es sich unter 100°.

Ceroxydulchlorür $CeCl + 2CeO$. In der geschmolzenen Salzmasse, die mit Wasser übelriechendes Gas entwickelt, befindet sich noch ein basisches Cerchlorür, welches jedoch auch Didym und Lanthan zu enthalten schien. Wenn die Masse mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, so scheidet sich das Salz in dunkelpurpurfarbenen glänzenden Krystallblättchen aus. Diese werden beim Erhitzen gelblich und schliesslich braun, indem sie Salzsäuregas ausgeben. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie ebenfalls Salzsäure und verwandeln sich in ein weisses Salz, welches sich in Wasser farblos löst. In concentrirter heisser Salpetersäure lösen sie sich allmählich farblos auf, in heisser Salzsäure nicht. Die Lösung giebt mit Oxalsäure ein farbloses Oxalat. Wird dagegen die Salzmasse statt mit Salzsäure mit Wasser ausgelaugt, so giebt die Lösung ein blass violettes Oxalat.

Das basische Cerchlorür setzt voraus, dass bei der Schmelzung der Ceritchlorüre mit Salmiak etc. schon ein Oxychlorür entstanden sein muss.

XXIII.

Ueber den Salz- und Jodgehalt des Gichtstaubs der Eisenhohöfen.

Von

Georg Leuchs in Nürnberg.

Die Gichtgase der Hohöfen führen stets Flugstaub mit sich fort. Dieser setzt sich grösstentheils in den Röhren ab, die jetzt fast allgemein an der Gicht angebracht sind, um die Gichtgase zur Heizung benutzen zu können. Der Flugstaub wird Gichtsand, Gichtstaub, Gichtrauch genannt und enthält neben in Wasser unlöslichen Stoffen (als Sand, Kohle, und den Oxyden von Eisen, Mangan, Zink und Blei, Schwefeleisen, geringe

Digitized by Google

Mengen Schwefelsäure und Phosphorsäure), wie bekannt, auch in Wasser lösliche Salze.

Die Menge der löslichen Salze ist im Verhältniss zu den in Wasser unlöslichen Bestandtheilen gering und verschieden bei Hohöfen verschiedener Oertlichkeit, sowie an verschiedenen Stellen der Röhrenleitung. Die geringste Menge löslicher Salze enthält der Gichtstaub der wagerechten Röhren, etwas mehr der der zunächst liegenden, am meisten der Staub des mittleren Theils des Röhrensystems, welcher gleichweit von der Gicht und den Feuerungen entfernt ist.

Von 200 Centnern Gichtstaub der Rosenberger Hütte, welche ich verarbeitete, erhielt ich 76 Pfund Salze, also nur 0,38 p.C.

Ungleich reicher an löslichen Salzen ist die $1 - 1\frac{1}{2}$" dicke Kruste der inneren oberen Wandungen der Röhrenleitung, welche ich desshalb Gichtsalz nenne*).

Auch hier bemerkt man eine stete Zunahme des Salzgehalts gegen die Mitte des Röhrensystems.

So fand ich in einer Probe *Gichtsalz*

aus der mittleren wagerechten Röhre	21,1 p.C.
aus der mittleren wagerechten Röhre	20,04 p.C.
aus der mittleren wagerechten Röhre näher der Gicht	15,0 p.C.
aus der mittleren wagerechten Röhre noch näher der Gicht	2,41 p.C.
den Röhren vor der Einmündung in die Feuerungen entnommen	2,41 p.C.
vom Gichtdeckel	2,07 p.C.

löslicher Salze.

Die *Bestandtheile* sind bei Hohöfen verschiedener Oertlichkeit und je nach den angewandten Erzen, Zuschlägen und dem Brennmateriale verschieden.

Nicht bekannt war es aber bisher, dass dieser Gichtstaub auch Jod enthält. Wenigstens fand ich dieses in allen von

*) Wahrscheinlich sammeln sich im schweren Gichtstaub überhaupt keine löslichen Salze an und sind diese nur durch Herabfallen des an den oberen Wandungen lose hängenden Gichtsalzes hineingekommen.

Digitized by Google

mir untersuchten Proben, nebst Verbindungen von Chlor mit Kalium, Natrium, Ammonium, Magnesium, Kalk, Eisen und Mangan. Während aber in dem aus der Rosenberger Hütte bei Sulzbach (Bayern) stammenden Staube nur Spuren von Schwefelsäure nachgewiesen werden konnten, dagegen viel Chlorcalcium, waren in dem Gichtstaube der Creuzthaler Hütte, der Hochdahler Hütte bei Düsseldorf, der Komorauer bei Horzowitz in Böhmen bedeutende Mengen davon enthalten, dagegen selbstverständlich nur wenig Kalk. Alle enthielten ferner Spuren von Zink.

Der Gichtstaub der Rosenberger Hütte enthält im Durchschnitt in 1000 Theilen nur 0,034 Jod

eine Probe des Gichtstaubs der Komorauer Hütte enthielt 0,042 Jod

eine Probe der Creuzthaler Hütte, der Röhrenleitung unmittelbar vor Einmündung derselben in die Feuerungen entnommen 0,146 Jod

Die Zusammensetzung der löslichen Salze der Rosenberger Hütte war in 100 Theilen:

Chlorcalcium	51,4116
Chlorkalium	26,8983
Chlorammonium . . .	17,7003
Chlormagnesium . . .	1,4994
Chlornatrium	0,4914
Jodeisen	1,0890

Spuren Zink und Schwefelsäure.

Das *Gichtsalz* kann getrennt vom eigentlichen Gichtstaube gesammelt und in den Handel gebracht werden, der Gichtstaub dagegen kann keine Transportkosten tragen, er müsste an Ort und Stelle ausgelaugt werden. Auf diese Weise würden sich auf der Rosenberger Hütte im Jahre 3952 Pfd. Salze und 35½ Pfd. Jod, dieses in nennenswerther Menge, so überaus selten in der Natur vorkommenden Körpers, gewinnen lassen, diese Menge dürfte sich noch bedeutend vermehren lassen, wenn, wie anzunehmen ist, Salze und Jod mit den Gasen in die Feuerungen entweichen und verloren gehen. Doch konnte ich in 4 Cubikfuss Gas, welche der Röhrenleitung unmittelbar vor der Einmündung in die Feuerungen entnommen waren, kein Jod nachweisen. Allerdings ist für die grosse Menge

Digitized by Google

Gase, welche in die Feuerungen eintreten, die untersuchte Menge zu gering, um einen sicheren Schluss ziehen zu können.

Bei dieser Gelegenheit sage ich Herrn Hüttenmeister Franz Meiser in Komorau, Herrn Hupfeld in Creuzthal, sowie Herrn Verwalter Schimmelbusch in Hochdahl und besonders Herrn Verwalter Werlisch in Rosenberg meinen verbindlichsten Dank für Unterstützung meiner Versuche und für Abgabe zum Theil sehr bedeutender Mengen Gichtstaub.

XXIV.

Notizen.

1) Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Graphitsorten empfiehlt Dr. Gintl (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. 57, 1868) folgende Methoden:

1) Der feingeriebene, bei 150—180° C. getrocknete und gewogene Graphit wird in ein 10—12 Cm. langes, circa 1 Cm. weites, am einen Ende zugeschmolzenes und etwas erweitertes Röhrchen aus schwerschmelzbarem Glase gebracht, eine circa das 20fache des verwendeten Graphits betragende Menge vorher geglühten reinen Bleioxydes zugesetzt und aufs Neue gewogen. Nachdem mit Hülfe eines Mischdrahtes das Bleioxyd mit dem Graphit möglichst innig gemengt wurde, wird das Röhrchen vor einer Gebläselampe oder in einer guten Löthrohrflamme unter Neigen und Drehen der Röhre erhitzt, bis sein Inhalt völlig geschmolzen und kein Schäumen desselben mehr wahrnehmbar ist. Nach Beendigung dieser Operation, die, wenn man nicht zu grosse Quantitäten verwendet hat, etwa 10 Minuten erfordert, lässt man das Röhrchen völlig erkalten und wägt abermals. Der sich ergebende Gewichtsverlust ist Kohlensäure, aus deren Menge sich der Kohlenstoffgehalt berechnet. Die Methode giebt selbst bei geringen Quantitäten gute Resultate. Im Allgemeinen genügt es, 0,05 bis 0,1 Grm. Graphit und 1,5—3 Grm. Bleioxyd anzuwenden.

2) Man mengt eine gewogene Menge des feingepulverten Graphits, der nicht getrocknet zu sein braucht, aufs innigste

Digitized by Google

mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Kali, trägt das Gemenge in einen Porzellantiegel ein und erhitzt so lange, bis kein unveränderter Graphit mehr wahrnehmbar ist. Die erhaltene Schmelze, welche den Kohlenstoff des Graphits als Kohlensäure an Kali gebunden enthält, wird behufs der Bestimmung dieser, am besten in einen Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat gebracht und durch Zersetzung mit Salpetersäure die Kohlensäure ausgetrieben, oder man kann in der wässerigen Lösung der Schmelze durch Fällen mittelst Chlorcalciumlösung die Kohlensäure als Kalksalz fällen, und dessen Menge auf gewöhnliche Weise acidimetrisch bestimmen. Auch diese Methode giebt gute Resultate. Doch steht sie der ersten im Allgemeinen nach.

Vergleichende Versuche gaben folgende Resultate:

	Graphitsorte a.	Graphitsorte b.
Elementaranalyse	96,74 p.C. C	87,71 p.C. C
Methode 1 . . .	96,31 „ C	87,78 „ C
Methode 2 . . .	96,11 „ C	87,92 „ C

2) Barytocölestin.

F. Ullik hat mehrere Cölestine von verschiedenen Fundorten analysirt, die sich im Mineraliencabinet des landsch. Joanneum in Graz befinden und die sich durch einen bedeutenden Barytgehalt auszeichnen, namentlich ein angeblicher Cölestin vom Greiner in Tyrol. Herr Oberbergrath v. Zepharovich constatirte zuerst eine Verschiedenheit vom Cölestin in den mineralogischen Verhältnissen und Prof. Dr. Gottlieb erkannte spectralanalytisch einen hohen Barytgehalt. Dieser Barytocölestin vom Greiner enthält BaO,SO_3 und $SrO,3SO_3$ in nahezu gleichen Mengen. Von diesem Mineral sind auch einige Zersetzungsproducte vorhanden, die nach den Analysen des Vf. aus jenem durch Umwandlung des SrO,SO_3 in SrO,CO_2 und allmähliche Hinwegführung des letzteren entstanden sind.

Vf. stellte Versuche an über die Einwirkung einer Lösung von Kalkcarbonat in kohlensaurem Wasser, auf SrO,SO_3 und fand, dass durch den gelösten CaO,CO_2 der SrO,SO_3 in SrO,CO_2 überführt werden kann. Dadurch wird es wahrscheinlich gemacht, dass, bei der allgemeinen Verbreitung von Wässern,

Digitized by Google

die CaO,CO_2 enthalten, auch der Barytocölestin durch solche jene erwähnte Zersetzung erlitten hat. Bei den Versuchen wurde ein eigenthümliches Verhalten des SrO,SO_3 zu CaCl bei Gegenwart von Weingeist erkannt. Enthält eine Lösung von CaCl geringe Mengen von SrO,SO_3 gelöst, so erfolgt, wenn man die Lösung einengt und mit Weingeist versetzt, eine Umsetzung zwischen SrO,SO_3 und CaCl, indem CaO,SO_3 abgeschieden wird und SrCl in Lösung geht.

(Anz. d. Wien. Akad. No. 13, 1868.)

---

3) Feuerbeständigkeit der Thone.

Dr. Engelbert Richters hat „Untersuchungen über die Ursachen der Feuerbeständigkeit der Thone" als Inauguraldissertation (Breslau, Druck von Korn) veröffentlicht. Die Hauptresultate der werthvollen Arbeit hat der Vf. in folgenden Schlusssätzen zusammengefasst:

1) Die Feuerbeständigkeit eines Thons wird nicht durch den Gehalt desselben an Thonerde wesentlich, und in erster Reihe bestimmt.

2) Durch den bedeutenden Gehalt an Kieselsäure *allein* ist das Schmelzen eines Thons nicht zu erklären.

3) Das Schmelzen eines Thons in hohen Temperaturen wird nicht *allein* und hauptsächlich bedingt durch die Menge der in ihm enthaltenen Flussmittel.

4) Die Schmelzbarkeit eines Thons hängt vielmehr von den Gewichts-Mengen und Verhältnissen ab, in denen *Kieselsäure* und *Flussmittel* in ihm vorkommen.

5) Der Einfluss der verschiedenen Flussmittel auf die Schmelzbarkeit der Thone ist ein quantitativ verschiedener.

6) Durch das *gleichzeitige* Vorkommen *verschiedener* Flussmittel in einem Thone wird der Einfluss jedes einzelnen auf die Schmelzbarkeit des Thons nicht erhöht.

7) *Aequivalente* Mengen der als Flussmittel auftretenden Basen äussern auf die Schmelzbarkeit der Thone mit gleichem Thonerde- und Kieselsäuregehalt einen gleichen Einfluss.

8) Die Gewichtsmenge der Flussmittel, durch welche die Feuerbeständigkeit von Thonen *verschiedener* Zusammen-

Digitized by Google

setzung in *gleicher* Weise beeinträchtigt wird, nimmt erheblich, aber nicht in gleichmässig gesteigertem Verhältniss ab mit dem höheren Gehalt an Kieselsäure.

---

4) Ueber die technische Verwendung des Kryolith giebt E. T. Ellis folgende Notizen (Chem. News Vol. 17, p. 173).

Diess Mineral kommt bekanntlich auf Grönland in grossen Massen vor und ist häufig von Schwefelmetallen begleitet, welche oft schön krystallisirt auftreten; so von silberhaltigem Kupferkies, Eisenkies, Bleiglanz. Ferner findet man in demselben eingesprengt Zinnstein, Wolfram, Orthit, Spatheisenstein u. s. w. Der grösste Theil des Kryolith wird von der amerikanischen Pennsylvania-Salt-Company zu einer Lauge für die Seifenfabrikation verarbeitet; ausserdem stellt die genannte Gesellschaft auch Aetznatron, kohlensaures Natron, schwefelsaure Thonerde u. s. w. dar.

Soda stellt man aus dem Kryolith bekanntlich dar durch Glühen mit Kalk und Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung, wobei sich die unlösliche Thonerde absetzt.

Der Kryolith giebt 44 p.C. trockenes Aetznatron, entsprechend 75 p.C. trockenem oder 203 p.C. krystallisirtem kohlensauren Natron und 24 p.C. Thonerde.

Die aus dem Kryolith dargestellte schwefelsaure Thonerde eignet sich, da sie weniger Säure als das neutrale Salz enthält und eisenfrei ist, sehr gut für die Papierfabrikation und Kattundruckerei.

Auch zu dem Zwecke der Glasfabrikation lässt sich der Kryolith sehr gut verwenden. Eine Schmelze von 1 Theil Kryolith mit 2—4 Theilen reinem Quarz liefert ein sehr schönes Glas, welches sich gut formen und schleifen lässt. Die Kosten für dasselbe stellen sich allerdings um 10 bis 20 p.C. höher heraus als bei gewöhnlichem Flintglas. Doch ist das neue Fabrikat haltbarer als das letztere.

Digitized by Google

XXV.

Chemische Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe.

Mittheilungen aus dem pathologischen Laboratorium des St. Thomas-Hospitals zu London.

Von

J. L. W. Thudichum, M. D.

I. Ueber das Bilirubin oder Cholephäin.

1) Rückblick auf die frühere Literatur.

Der Gallenfarbstoff hat zu verschiedenen Zeiten die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Die ersten Versuche, denselben aus der Galle auszuziehen, wurden von Berzelius gemacht. Er erhielt eine gelbe, in Aether lösliche, natronhaltige Substanz und nannte dieselbe Bilifulvin. Auch den grünen Stoff versuchte er aus der Galle zu entfernen, indem er ihn an Baryt band. Nach Entfernung der Schwererde durch Schwefelsäure blieb ihm Biliverdin. Später versuchte Scherer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 53, 377) den Gallenfarbstoff aus dem Harn von gelbsüchtigen Personen darzustellen, und theilte Elementaranalysen eines daraus gewonnenen Stoffs, sowie eines auf andere Weise aus Gallensteinen bereiteten Farbstoffs mit. Der Farbstoff aus Gallensteinen wurde auch von Hein und Marchand (Physiolog. Chem. 25) der Elementaranalyse unterworfen. Der Unreinheit des Objects halber erhielten auch diese Chemiker kein genügendes Resultat. Ein Fortschritt in unseren Kenntnissen von der Natur dieses Stoffs wurde durch die Untersuchung von Heintz gemacht (Pogg. Ann. 84, 106). Er reinigte den Farbstoff aus Gallensteinen durch Auflösen in kohlensaurem Natron und schied durch Alkohol den braunen von dem grünen Stoff. Sodann untersuchte er den Uebergang des braunen Stoffs in den grünen, unter dem Einfluss von Alkalien und Luft, und stellte auf Grund mehrerer Elementaranalysen den Vorgang als einen Oxydationsprocess dar. 1 Aeq. Biliphäin nahm nach Heintz 1 Aeq. Sauerstoff auf und ging dadurch in 2 Aeq. Biliverdin über ($C_{32}H_{18}N_2O_9 + O = 2(C_{16}H_9NO_5)$. Die Existenz dieser

Digitized by Google

Verbindungen war indessen sehr zweifelhaft, da man keine organische Verbindung mit einer ungeraden Anzahl von Sauerstoffäquivalenten kannte. Nachdem Valentiner (Günsburg's Zeitschr. N. F. **1**, 46, 1859) mittelst Chloroform einen krystallisirten Körper aus Gallensteinen ausgezogen hatte, den er für Hämatoidin erklärte, wandte auch Städeler (Frerichs, Klin. der Leberkr. etc.) dieses Lösungsmittel auf Gallensteine an und erhielt krystallisirtes Gallenbraun, Biliphäin, dem er nach seinen Analysen die Formel $C_{18}H_9NO_4$ zuschrieb. Später jedoch veröffentlichte Städeler (Ann. d. Chem. **132**, 323) eine längere Abhandlung über die Gallenfarbstoffe in menschlichen Gallensteinen, worin er auf Grund von Elementaranalysen und einer Atomgewichtsbestimmung dem jetzt Bilirubin benannten Körper die Formel $C_{32}H_{18}N_2O_6$ zusprach. Er beobachtete den Uebergang desselben in Biliverdin wie Heintz, und formulirte den Process, ohne dafür Analysen beizubringen, dahin, dass 1 Aeq. Bilirubin durch Aufnahme von 2 Wasser- und 2 Sauerstoffäquivalenten in Biliverdin übergehe, dem er die hypothetische Formel $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$ beilegte. Er unterschied ferner Bilifuscin, welches direct aus Gallensteinen erhalten, nicht aus Bilirubin dargestellt, zu diesem jedoch in ein theoretisches Verhältniss gebracht wurde. Seine empirische Formel war $C_{32}H_{20}N_2O_8$, also nur um zwei HO, welche sie mehr enthielt, von der des Bilirubins verschieden. Allein in alkalischer Lösung liefert es kein Biliverdin. Sodann unterschied Städeler noch das Biliprasin, das ebenfalls nur ausgezogen, nicht künstlich dargestellt wurde, bei der Analyse Zahlen ergab, aus welchen man die Formel $C_{32}H_{22}N_2O_{12}$ berechnen konnte und sich von dem hypothetischen Biliverdin durch einen Mehrgehalt von 2HO und eine Farbenreaction der weingeistigen Lösung mit Ammoniak unterschied. Das Biliprasin wurde nicht aus Biliverdin erhalten, auch wurden keine Mittel angezeigt, vermöge deren es davon getrennt werden konnte. Im Jahr 1861 theilte ich der physiologischen Section der British Association for the Advancement of Science einige Untersuchungen über die Verwandlung des Gallenfarbstoffs durch Sauerstoff und salpetrige Säure mit, die später in meinem Werke über Gallensteine (London, Churchill 1862)

Digitized by Google

ausführlicher angegeben wurden. In der Folge ergaben meine Analysen des aus Ochsengallensteinen erhaltenen Bilirubins Zahlen, welche noch genauer als die früheren Resultate Städeler's mit der Formel $C_{18}H_9NO_4$ übereinstimmten. Auch analysirte ich das aus solchem reinen Bilirubin durch Alkali und Lufteinwirkung erhaltene Biliverdin, und fand, dass dasselbe weder als ein Oxyd, noch als ein Hydrat oder Oxydhydrat des Bilirubins betrachtet werden könne.

Eine Arbeit von Maly, welche unterdessen erschien (Ann. d. Chem. 1864), erklärte den Uebergang des gelben oder rothen Farbstoffs in den grünen, als auf einem Austritt von Amid beruhend. Städeler's Versuche sind nach einer Angabe dieses Forschers ausschliesslich mit Menschengallenstein angestellt worden. Doch ist es wahrscheinlich, dass der an Material reichste Stein, den er beschreibt, von einer Kuh herrührte. Maly's Versuche wurden mit Farbstoff aus Galle von an verschiedenen Krankheiten verstorbenen Menschen angestellt. Da nun meine zuverlässigsten Resultate mit den Ergebnissen der obigen Forscher nicht übereinstimmten, so untersuchte ich Farbstoffe aus Galle und Gallensteinen vom Ochsen, Menschen und Schwein, und da es mir gelang meine frühere Ansicht als richtig zu beweisen, und die Irrthümer der anderen Forscher so vollständig aufzuhellen, dass sie meine Untersuchungen unterstützen, entschloss ich mich, diese ausführliche Mittheilung zu veröffentlichen.

2) Darstellung des rothen Farbstoffs aus Ochsengallensteinen.

Die Ochsengallensteine werden gepulvert und durch Battist gesiebt. Dabei entsteht viel Staub, der den Arbeiter mit einer sehr hartnäckig anhaftenden gelben Farbe überzieht. Von den Luftwegen muss man ihn durch vorgebundene Tücher ausschliessen. Das Pulver wird sodann mit heissem Wasser angerührt, in derselben Weise wie Köchinnen das Mehl für Teig anrühren, um zu verhüten, dass sich Staubballen bilden. Wenn alles wohl benetzt ist, giesst man eine grosse Menge heissen Wassers zu, unter starkem Rühren und lässt dann mehrere Tage stehen. Man giesst sodann die über dem Absatz stehende Flüssigkeit ab. Wenn man nicht den

Digitized by Google

Wasserauszug der Gallensteine untersuchen will, ist es nicht der Mühe werth, diese Flüssigkeit, die ohne umständliche Behandlung nicht klar erhalten wird, noch weiter auf die kleine darin suspendirte Menge Farbstoffs zu bearbeiten. Man wäscht das Pulver dann weiter durch Auf- und Abgiessen von Wasser, bis man es auf ein Filter bringt und durch Percolation rein wäscht. Der Brei wird sodann in eine Flasche gebracht und mit einer grossen Quantität starken Alkohols im Wasserbade digerirt und gekocht. Der Alkohol zieht eine freie Gallensäure, ein Kalksalz derselben und wenig fettsaure Salze, selten etwas Cholesterin aus. Das erschöpfte Pulver wird jetzt mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, wobei man die Entwickelung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bemerkt. Es ist besser, die Salzsäure eine Zeit lang einwirken zu lassen, als ihre Lösungskraft durch Erhitzen zu vermehren. Man wäscht durch Decantation, zuletzt auf dem Filter aus und behandelt nun das Pulver zum zweiten Mal mit Alkohol. Dieser zieht jetzt nur sehr wenig Gallensäure, aber einen braunen Farbstoff aus, der offenbar durch die Salzsäure frei gemacht worden ist. Nach vollständiger Erschöpfung mit Alkohol kann man noch mit Aether ausziehen, der indessen, wenn die früheren Operationen richtig ausgeführt worden waren, nur wenig löst. Nach dem Trocknen ist das Gallensteinpulver schön rothgelb. Es wird jetzt mit Wasser und salzsäurefreiem Chloroform gekocht, wobei man für gehörige Verdichtung des verdampfenden Chloroforms Sorge tragen muss. Man kann nun die Chloroformlösung abfiltriren, den Rückstand vom Filter wieder in die Flasche bringen und von neuem mit Chloroform kochen. Dabei gehen jedoch grosse Mengen Chloroform verloren. Man kann auch die Masse in einen sogenannten Erschöpfer bringen, verliert aber alsdann den Vortheil, das Chloroform mit dem Pulver kochen zu können. Am vortheilhaftesten ist folgender Weg. Die durch Kochen erhaltene Lösung lässt man 24 Stunden mit dem Pulver in der verschlossenen Flasche stehen. Dabei steigt alles Pulver auf die Oberfläche; die klare dunkelrothe Lösung liegt auf dem Boden. Diese zieht man nun vermittelst einer auf den Boden reichenden, mit einem Korke in eine

Digitized by Google

andere Flasche befestigte Heberröhre in diese zweite, durch Saugen etwas von Luft entleerte Flasche ab. Durch Filtration wird die Flüssigkeit vollständig rein erhalten. Von der rothen Lösung wird das meiste Chloroform abdestillirt. Der rothe, hier und da grün gefärbte Rückstand wird auf ein Filter gebracht und mit Chloroform gewaschen, bis er roth ohne Beimischung von Grün erscheint, und das Chloroform nur noch gelblichröthlich gefärbt abfliesst. Die dunkel-, beinahe schwarzgrün gefärbte Mutterlauge wird nach dem Einengen mit Alkohol versetzt und das rothe, sehr fein vertheilte gefällte Bilirubin abfiltrirt und mit Alkohol rein gewaschen. In der Alkohol-Mutterlauge bilden sich leicht Krystalle. Der so erhaltene Farbstoff erscheint prächtig roth, dem durch Erhitzen des Nitrats erhaltenen Quecksilberoxyd zum Verwechseln ähnlich. Absoluter Alkohol und Aether ziehen daraus nichts Fremdartiges und nur Spuren des Farbstoffs aus. Doch kann man ihn zur Vorsicht durch nochmalige Lösung in Chloroform und Fällung der concentrirten Lösung durch absoluten Alkohol reinigen.

Wenn das Chloroform wiederholt auf das Gallensteinpulver eingewirkt hat, kommt ein Zeitpunkt, wo es nur noch wenig löst. Man trocknet alsdann das Pulver und behandelt es wieder mit Salzsäure, um dann abermals mit Chloroform zu extrahiren. Doch habe ich auch vortheilhaft mit einer alkoholischen Lösung von kaustischem Kali gearbeitet. Der Farbstoff löst sich mit dunkelrothbrauner Farbe und die Lösung kann leicht von den zurückbleibenden voluminösen Unreinigkeiten abfiltrirt werden. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure setzt sich der rothe Farbstoff in voluminösen Flocken ab. Er wird möglichst schnell von der viel grünen Farbstoff in Lösung haltenden Flüssigkeit abfiltrirt und dann entweder in absoluten Alkohol oder in Chloroform gebracht. In Alkohol muss er erwärmt und dann filtrirt und gewaschen werden. Mit Chloroform braucht man ihn nur zu schütteln, um, was nicht gelöst wird, als gelbes Pulver auf einem Filter sammeln zu können. Doch färbt sich das Pulver an der Oberfläche schnell grün, und muss alsdann noch mit Alkohol unter Erwärmen behandelt werden. Die dunkelgrüne Chloroform-

Digitized by Google

lösung muss nach dem Concentriren mit Alkohol gefällt werden, um den Rest des rothen Farbstoffs zu erhalten. Aus der Mutterlauge erhält man viel grünen Farbstoff, aus der ersten salzsauren alkoholischen Lösung leicht durch Fällen mit Wasser.

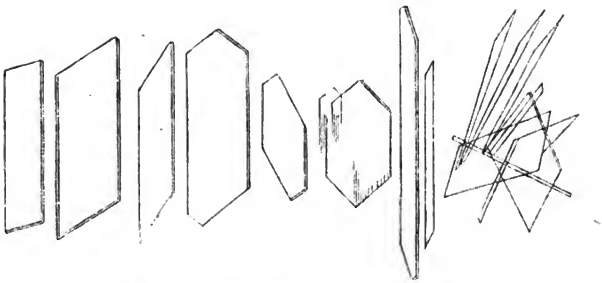
3) Physische und chemische Eigenschaften des Bilirubins oder Cholephäins.

Vor der Entdeckung des Gebrauchs des Chloroform als ein Lösungsmittel für diesen Farbstoff hatte man nur braune Modificationen desselben erhalten und Biliphäin oder Cholephäin benannt. Nachdem indessen der rothe Farbstoff vermittelst Chloroform erhalten worden war, nahm man allgemein an, dass die braune Farbe früherer Präparate ein Zeichen ihrer Unreinheit gewesen sei. Der rothe Farbstoff, unter dem Namen Bilirubin oder Cholerythrin, wurde für die einzige Form von reinem Gallenfarbstoff gehalten. In zahlreichen Operationen, welche ich behufs der Isolirung des reinen Gallenfarbstoffs unternahm, erhielt ich stets zwei Modificationen, die sich zwar chemisch gleich verhielten, wovon jedoch die eine rothbraun, die andere rein roth wie Quecksilberoxyd war. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass der dunkelbraunrothe Farbstoff aus zahllosen krystallinischen Partikelchen mit vielen vollständigen Krystallen bestand. Das Bilirubin dagegen bestand beinahe ganz aus kleinen amorphen Körnchen; nur wenn es mit Alkohol gefällt worden war, enthielt es kleine gelbe rhombische Prismen. Liess ich eine Mischung aus einer gesättigten Chloroformlösung des Cholephäins und absoluten Alkohol bestehend, aus der der erste Niederschlag vom Bilirubin durch das Filter entfernt worden war, stehen, und setzte ich allmählich mehr Alkohol zu, so erhielt ich allmählich einen zweiten halb rothen und amorphen, halb krystallinischen braunen Niederschlag. Die Krystalle sassen nicht selten in Drusen zusammen. Sie konnten durch Schlämmen mit Alkohol, in dem sie sich schnell absetzten, von dem länger suspendirt bleibenden Bilirubin getrennt werden.

Die so isolirten Krystalle hatten eine dunkelrothbraune

Digitized by Google

Farbe und ihre Oberflächen reflectirten das Licht mit purpur- und stahlblauem Glanze. Unter dem Mikroskop waren sie so gut als undurchsichtig; dünne Blättchen, welche gerade etwas Licht durchliessen, waren röthlich oder roth; die allerdünnsten indessen, deren sehr wenige vorhanden waren, sandten gelbes Licht ins Auge. Die Krystalle waren meist $^1/_8 - ^1/_{10}$ Zoll lang, $^1/_{20} - ^1/_{30}$ Zoll breit und ihr dritter Durchmesser war vielleicht von $^1/_{100}$ Zoll bis zu unmessbarer Dünne. Ihrer Form nach gehörten sie zum rhombischen System und waren theils einfache Prismen mit beinahe rechten Winkeln der grössten Flächen oder mit sehr spitzen und stumpfen Winkeln, theils complicirte, indem ein zweites Prisma die spitzen Ecken der Krystalle abschnitt.



Typische Formen von Cholephäin-Krystallen.

Die kleinsten Bilirubin-Krystalle zeigten dieselbe Gestalt und gelbe Farbe. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren konnte die rothe Modification stets theilweise in die braune verwandelt werden. Es ist daher klar, dass das krystallisirte oder krystallinische purpurbraune Cholephäin oder Biliphäin nur ein anderer Aggregatzustand des amorphen rothen Bilirubins oder Cholerythrins ist. Ich werde daher in der Folge Cholephäin und Bilirubin als chemisch identisch betrachten, füge aber hinzu, dass wenn in der Beschreibung eines Processes der eine oder andere Name gebraucht wird, die dadurch bezeichnete Modification für den Process benutzt worden ist.

Der frisch rothe, fast etwas orange gefärbte Farbstoff nimmt allmählich eine braune Farbe an, wenn er bei Ausschluss aller Feuchtigkeit dem Lichte ausgesetzt wird. Im

Digitized by Google

Innern bleibt das Pulver lange Zeit unverändert. Kocht man es mit Wasser während einiger Zeit, so nimmt es dieselbe braune Farbe an.

In Wasser ist der Stoff ganz unlöslich, wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol, mit gelber Farbe; filtrirt man diese Lösung durch Papier, so bleibt der Farbstoff der ersten Portionen der Lösung an den Papierfasern haften und der Alkohol fliesst beinahe farblos ab. In Aether ist er wenig löslich, etwas löslicher in Schwefelkohlenstoff und in Benzol. Das beste Lösungsmittel ist Chloroform, wovon 1000 Theile 1,7 Theile, 586 Theile daher einen Theil Bilirubin lösen. Die Lösung ist prächtig dunkelroth gefärbt. Die Sonnenstrahlen verfärben diese Lösung zu Braun und Schwarz, wahrscheinlich durch Bildung von Salzsäure. Der Zusatz von wässeriger Salzsäure bringt einen Niederschlag in der Lösung hervor. Leitet man indessen trockenes Salzsäuregas in die Lösung bis zur Sättigung, und destillirt alsdann Chloroform und Säure vollständig ab, so bleibt eine Mischung von zwei prächtig grünen Körpern übrig, die sich nicht durch Alkohol, worin beide löslich sind, wohl aber durch Aether, worin nur einer löslich ist, trennen lassen. Das Bilirubin geht ganz in diese neuen Verbindungen über.

4) Elementar-Bestandtheile des Cholephäins.

Bilirubin, das nach der obigen Beschreibung zubereitet und in der Leere getrocknet worden war, verlor noch etwas Wasser bei 100°C. und blieb dann bei einer Temperatur von 120—130° von stätigem Gewichte, doch wurde es ein wenig dunkler.

Bei der Elementaranalyse gab es die folgenden Resultate:

I. 0,2564 Grm. Bilirubin enthielten 0,1693 C und 0,01533 H = 66,02 p.C. C und 5,978 p.C. H.

II. 0,2096 Grm. bei 110°C. getrocknet, gaben 0,5106 Grm. $C\Theta_2$ und 0,1157 Grm. $H_2\Theta$ = 66,41 p.C. C und 6,13 p.C. H.

III. 0,2341 Grm. gaben 0,5632 Grm. $C\Theta_2$ und 0,1256 $H_2\Theta$ = 65,61 p.C. C und 5,95 p.C. H. Die zu dieser Analyse verwandte Verbrennungsröhre war ein wenig zu klein.

IV. 0,5105 Grm. Bilirubin im Wasserbade bei 100° ge-

Digitized by Google

trocknet, wurde mit Kupferoxyd, zuletzt im Kohlensäurestrom verbrannt, nachdem die Röhre durch Kohlensäure von Luft befreit worden war. Es wurden 40,5 CC. Stickstoff erhalten. Temperatur 21° C. Barometer 762,00 Mm. $\frac{40,5\,(762-18,495)}{760\times 1,07686}$ $\times$ 0,0012565 = 0,046226 oder 9,05 p.C. N.

V. 0,5605 Grm. wurden mit Natronkalk verbrannt. Nach Erhitzen des Platins blieben 0,375 Grm. Pt, gleich 0,5319 Grm. Stickstoff oder 9,49 p.C. N.

VI. Das Bilirubin, von welchem das Material für die vorgehende Analyse genommen worden war, wurde in einer alkoholischen Lösung von äusserst reinem kaustischen Kali aufgelöst und nach dem Filtriren in zwei aufeinanderfolgenden Abtheilungen durch Salzsäure aus der Flüssigkeit gefällt. Die erste Portion wurde mit Alkohol gewaschen und in der Leere getrocknet. Sie hinterliess beim Verbrennen keinen Rückstand, hatte eine braunrothe Farbe und bestand in harten Körnern. Die Dichte der Substanz war viel grösser als die des aus Chloroform abgesetzten Bilirubins. Es wurde im Dampfofen getrocknet.

0,4925 Grm. wurden mit Natronkalk verbrannt. Die Operation hinterliess 0,3065 Pt, gleich 8,82 p.C. Stickstoff. In dieser Analyse erschien eine ungewöhnliche Menge flüchtigen Kohlenwasserstoffs. Nimmt man das krystallisirte Platinsalz, welches vom Filterpapier abgeschabt wurde, allein in Rechnung und lässt eine äusserst geringe Menge Platin, welche am Papier hing, ausser Betracht, als wahrscheinlich nur mit oxydirtem Kohlenwasserstoff verbunden, so erhält man für Stickstoff 8,3 p.C., oder das Mittel der beiden Bestimmungen ist 8,56 p.C. Aus den nachstehenden Daten lässt sich nun die empirische Formel des Bilirubins genügend berechnen.

Vergleich der Empirie und Theorie der Elementar-Zusammensetzung des Cholephäins.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	66,02	66,41	65,61	—	—	—	66,01
H	5,97	6,13	5,95	—	—	—	6,01
N	—	—	—	9,05	9,49	8,56	9,03
O	—	—	—	—	—	—	18,95
							100,00

Digitized by Google

Diese Zahlen führen zur Formel $C_9H_6N\Theta_2$, deren Theorie mit obigen Thatsachen folgendermassen sich vergleicht:

Atom	At.-Gew.	Theorie in 100	Mittel der Analysen
C_9	108	66,26	66,01
H_9	9	5,52	6,01
N	14	8,59	9,03
Θ_2	32	19,63	18,95
	163	100,00	100,00

Dass obige Formel die richtige, und dass 163 das wirkliche Atomgewicht des Cholephäins oder Bilirubins ist, werde ich in dem Folgenden durch eine lange Reihe merkwürdiger Verbindungen, sowie durch mehrere interessante Umwandelungen dieses Stoffes unter dem Einfluss verschiedener Säuren und Alkalien näher beweisen.

5) Verbindungen des Bilirubins mit Ammonium, Kalium und Natrium.

A. Bilirubin-Ammonium.

Wenn trockenes Ammoniakgas über trockenes Bilirubin geleitet wird, findet keinerlei Wirkung statt. Eine gesättigte wässerige Lösung von Ammoniak verbindet sich jedoch leicht mit dem Bilirubin, und bildet eine dunkelrothe voluminöse Masse. Wenn diese Verbindung in einem Apparat mit durchstreichender, zuerst kalter, dann auf 100° C. erhitzter Luft getrocknet wird, so verliert sie alles Ammoniak, und der ursprünglich rothe Farbstoff bleibt als eine grünlichbraune glänzende, brüchige Masse zurück.

1,8483 Grm. Bilirubin, welche im trockenen Apparat selbst mit flüssigem Ammoniak gesättigt worden waren, hinterliessen nach langer Einwirkung des Luftstroms bei 100° C. 1,8589 Grm. braunrothen Farbstoff, bestehend aus Bilirubin, dem eine Spur Biliverdin anhing. Es konnten desshalb nur 0,0106 Grm. Ammoniak zurückgehalten oder Sauerstoff aus der vorüberstreichenden Luft absorbirt worden sein. Die hypothetische Formel $C_9H_8(NH_4)N\Theta_2 + H_2\Theta$ hätte eine Gewichtszunahme des Bilirubins von 0,41 Grm. erfordert.

In verdünntem wässerigen Ammoniak ist das Bilirubin leicht mit gelblichrother Farbe löslich, und fällt auf Zusatz

Digitized by Google

einer Säure beinahe unverändert nieder. Im Falle das Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so ist das Bilirubat ein neutrales und aus seiner Lösung fällen die neutralen Salze des Calciums und Baryums neutrale Erdsalze des Bilirubins. Wenn hingegen das Ammoniak vollständig mit einem vorgesehenen Ueberschuss von Bilirubin gesättigt worden ist, so fällen die neutralen Erdsalze halbsaure oder Sesquisalze. Aus dieser neutralen Ammoniaklösung fällt Silbernitrat das einfach gewässerte neutrale Cholephäinsilber; aus der alkalischen Lösung hingegen, aus welcher Erdsalze neutrale Verbindungen fällen, wird durch Silber- und Bleisalze basisches Cholephäinat niedergeschlagen.

Das Bilirubinammonium ist leicht löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Aether.

B. Bilirubin-Kalium und Natrium.

Bilirubin löst sich leicht in den fixen kaustischen Alkalien, und bei augenblicklicher Neutralisation dieser Lösung mit Säuren fällt es in rothen oder grünlichen Flocken nieder. Hat man die Lösung erwärmt oder gekocht, so ist der Niederschlag stets grün. In einer alkoholischen Lösung von Kali löst es sich mit bräunlichrother Farbe auf, und wird daraus durch Salzsäure in braunen voluminösen Flocken wieder gefällt, welche sich leicht mit Alkohol rein waschen lassen und in Chloroform löslich sind. Aller gebildete grüne Farbstoff bleibt in der sauren alkoholischen Flüssigkeit gelöst. Die Kaliumverbindung ist unlöslich in Aether, weniger löslich in concentrirter kaustischer Kalilösung als in Wasser, und durch Ueberschuss von dicker Lauge aus concentrirter Lösung fällbar, und unlöslich in Chloroform. Aus einer Lösung von Bilirubin in Chloroform kann aller Farbstoff durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Kali- oder Ammoniaklauge zugesetzt ist, entfernt werden. Wenn eine Lösung in einem der fixen Alkalien während einiger Zeit in einer offenen Schale erwärmt und in einer Flasche mit Luft geschüttelt wird, oder Luft vermittelst eines Wasserblasebalgs hindurch geleitet wird, so wird das Bilirubin bei genügender Dauer der Einwirkung vollständig in Biliverdin verwandelt. Natriumlösungen verhalten sich wie die

Digitized by Google

des Kaliums. Auch kohlensaure Alkalien wirken ähnlich, nur langsamer.

6) Verbindungen des Cholephäins mit Silber.

A. Neutrales einfach gewässertes Silber-Cholephäinat.

Eine neutrale ammoniakalische Lösung von Cholephäin, welche durch Digestion eines Ueberschusses von Cholephäin mit wässerigem Ammoniak bereitet worden war, wurde mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag hatte eine röthlichbraune Farbe und wurde nach genügendem Aussüssen mit Wasser in der Leere über Schwefelsäure getrocknet. Alles Licht ward während des Trocknens von der Verbindung abgehalten.

a) 0,3207 Grm. nach dem Verbrennen und Behandeln des Rückstandes mit etwas Ammoniaknitrat hinterliessen 0,1207 Silber, gleich 37,63 p.C. Ag.

b) 0,2545 Grm. nach Verbrennen und Behandeln des Rückstandes mit etwas Salpetersäure hinterliessen 0,0955 Silber oder 37,52 p.C. Ag.

c) 0,293 Grm. verbrannt und mit ein wenig Salpetersäure behandelt hinterliessen 0,1085 oder 37,03 p.C. Ag.

Das Mittel dieser Bestimmungen ist 37,39 p.C. Ag.

Wenn man nun in Betracht nimmt, dass die Analysen des Cholephäins oder Bilirubins zur empirischen Formel $C_9H_9N\Theta_2$ führen, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die in dem oben beschriebenen Silbersalze enthaltene Menge Silber genau derjenigen entspricht, welche eine neutrale, einfach gewässerte Verbindung von der Formel $C_9H_{10}AgN\Theta_3$ erfordert. Wie anomal*) auch immer ein Silbersalz mit einem Atom Wasser sein möge, es ist jetzt gewiss, dass die Elementarzusammensetzung und das Molekül des Cholephäins durch die Formel $C_9H_9N\Theta_2$ ausgedrückt wird.

---

*) Der Leser wird hier an die Hippursäure erinnert, deren Silbersalz auch 1 Atom Krystallwasser enthält. Dieser merkwürdige Umstand gab vor Jahren zu einer Controverse über das Atomgewicht der Hippursäure Veranlassung, welche durch Liebig endgültig entschieden wurde.

Digitized by Google

Vergleich der Theorie und Empirie des im Vacuo getrockneten Silber-Cholephäinats.

			Gef.			
Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	a.	b.	c.	Mittel
C_9	108	37,50	—	—	—	—
H_{10}	10	3,47	—	—	—	—
Ag	108	37,50	37,63	37,52	37,03	37,39
N	14	—	—	—	—	—
O_3	48	—	—	—	—	—
	288					

B. Basisches wasserfreies Silber-Cholephäinat.

Eine kleine Menge Cholephäin, welche wiederholt durch Lösen in Chloroform und in alkoholischer Kalilösung gereinigt worden war, wurde in Ammoniak gelöst und mit Silbersalpeter gemischt. Da kein Niederschlag erschien, so wurde mehr Silberlösung zugesetzt und das ganze dann mit Salpetersäure bis beinahe zur Neutralität abgestumpft. Der jetzt erscheinende Niederschlag liess die Flüssigkeit farblos; er wurde mit Wasser gewaschen und in der Leere getrocknet.

a) 0,5495 Grm. nach vollständigem Trocknen in der Leere über Schwefelsäure, wurden im Dampfschrank getrocknet und später im Luftbad bei Temperaturen, welche von 90° C. allmählich auf 135° C. stiegen. Das Gewicht der Substanz fiel dabei nur auf 0,543, also um eine ziemlich unbedeutende Menge. Nach dem Verbrennen blieben 0,3085 Grm. Silber oder 56,81 p.C.

b) 0,179 Grm. ebenfalls über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet, aber dann nicht weiter auf höhere Temperaturen erwärmt, hinterliessen 0,1 Silber, oder 55,86 im Hundert. Berechnet man das in der ersten Analyse a) erhaltene Silber als Hunderttheile der durch die erste Wägung vor dem Erhitzen in Wasser und Luftbad erhaltenen Menge Salz, nämlich 0,5495, so erhält man 56,14 p.C. Silber.

Es ist auf diese Weise ermittelt, dass das Cholephäinsilber in freiem Ammoniak löslich ist, und dass wenn diese Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Silbersalpeter auf einen gewissen an Neutralität gränzenden Alkalinitätsgrad herabgestimmt wird, das basische Salz niederfällt. Seine Theorie leitet sich aus den über das freie und mit einfach Silber ver-

Digitized by Google

bundene Cholephäin bekannten Thatsachen her und wird durch die Analysen bestätigt; seine Formel ist $C_9H_7Ag_2NO_2$. In dieser Verbindung sind daher zwei Wasserstoffatome durch zwei Atome Silber ersetzt. Ich werde später eine analoge Bleiverbindung beschreiben, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch ein didynamisches Atom Blei ersetzt sind. Ihre Formel ist $C_9H_7PbNO_2$, und sie ist eine wesentliche theoretische Stütze für die Annahme, dass das oben beschriebene basische Silbersalz eine wirkliche feste Verbindung und nicht nur eine zufällige Mischung sei.

Vergleich der Theorie und Empirie des basischen Cholephäinsilbers.

			Gef.			
Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	a, a.	b.	c.	Mittel
C_9	108	28,69	—	—	—	—
H_7	7	1,85	—	—	—	—
Ag_2	216	57,29	56,81	56,41	55,86	56,27
N	14	—	—	—	—	—
O_2	32	—	—	—	—	—
	377					

7) Ueber die Cholephäinate des Baryums und Calciums.

A. Neutrales Cholephäin-Baryum.

Eine ammoniakalische Lösung des Cholephäins, welche Ueberschuss von Ammoniak enthielt, wurde durch Chlorbaryum gefällt. Der dunkel grünlichbraune Niederschlag wurde gewaschen, bis die Filtrate frei von Baryum waren; die Filtrate waren alle etwas grün gefärbt und setzten beim Stehen grüne Flocken ab. Die Verbindung wurde bei 100° C. getrocknet und bildete ein dunkelbraunes Pulver.

a) 0,4445 Grm. wurden über der Gebläseflamme verbrannt und der Rückstand mit Schwefelsäure erhitzt, gab 0,2085 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0,1225 Grm. oder 27,56 p.C. Ba.

b) 0,415 Grm. verbrannt u. s. w. liessen 0,1945 $BaSO_4$, oder 27,55 p.C. Ba.

c) 0,328 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,1175 Wasser und 0,5362 Kohlensäure, gleich 3,98 p.C. H und 44,58 p.C. C.

Diese Thatsachen entsprechen den Anforderungen der

Digitized by Google

Theorie einer dem neutralen Silbersalz genau analogen Baryumverbindung, in welcher ein zweidynamisches Atom Baryum, zwei Moleküle Cholephäin durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff in jedem derselben zusammenschweisst; ausserdem treten zwei Moleküle Wasser in die Verbindung ein.

Vergleich der Theorie und Empirie des Baryumcholephäinats,

$$\mathrm{C_{18}H_{20}BaN_2O_6}.$$

Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	Gef. a.	Gef. b.	Gef. c.
C_{18}	216	43,46	—	—	44,58
H_{20}	20	4,02	—	—	3,98
Ba	137	27,56	27,56	27,55	—
N_2	28	—	—	—	—
O_6	96	—	—	—	—
	497				

B. Halbsaures Baryum-Cholephäinat oder Sesquicholephäinat.

Dieses Salz wurde bereitet durch Fällen einer durch Digeriren mit Ueberschuss von Cholephäin vollständig neutralisirten Lösung mit Chlorbaryum. Der Niederschlag wurde zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol digerirt, gekocht und gewaschen, bis derselbe farblos ablief, und zuletzt im Dampfschrank getrocknet. Er behielt eine braunrothe Farbe, nach dem Pulvern jedoch nahm er während des Trocknens an der Oberfläche eine dunkelbraune Farbe an. Er wurde bei 100° getrocknet, bis er constant blieb, und dann bei 100° C.

a) 0,6552 Grm. hinterliessen nach dem Verbrennen und Behandeln mit H_2SO_4 0,2297 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 20,66 p.C. Ba.

b) 0,3703 Grm. liessen 0,1294 Grm. schwefelsaures Baryum, gleich 0,0761 Grm. oder 20,60 p.C. Ba.

c) 0,1868 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,0783 Wasser und 0,3528 Kohlensäure, entsprechend 51,50 p.C. C und 4,65 p.C. H.

d) 0,3567 Grm. lieferten 0,1316 H_2O und 0,6509 CO_2, entsprechend 49,76 p.C. C und 4,098 p.C. H.

In dieser Analyse zersprang die Röhre am Ende der Operation, als das Kali in die Sicherheitsblase des Apparats zurückstieg, so dass das Residuum an Kohlensäure und Wasser nicht ausgesogen werden konnte. Uebrigens zeigen diese

Digitized by Google

Analysen ganz klar, dass in diesem Cholephäinate ein Atom Baryum mit drei Molekülen Cholephäin verbunden ist.

Wenn wir zu dem oben beschriebenen zweifach gewässerten neutralen Baryumcholephäinat ein Molekül Cholephäin hinzufügen, wie hier

1 Baryum-Cholephäinat, $\mathrm{C_{18}H_{29}BaN_2O_6} = 497$ At. Gew.
1 Cholephäin, $\mathrm{C_9H_9\ NO_2} = 163$ At. Gew.
so erhalten wir $\mathrm{C_{27}H_{29}BaN_3O_8} = 660$ At. Gew.

Die Analysen der oben beschriebenen Verbindung entsprechen nun dieser Theorie ganz vollständig.

			Gef.				
Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	a.	b.	c.	d.	Mittel
C_{27}	324	49,09	—	—	51,50	49,76	50,63
H_{29}	29	4,39	—	—	4,65	4,09	4,37
Ba	137	20,75	20,66	20,60	—	—	20,66
N_3	42	—	—	—	—	—	—
O_8	128	—	—	—	—	—	—
	660						

Durch nachstehende Zusammenstellung werden die Unterschiede in der Zusammensetzung des neutralen und des halbsauren Baryumcholephäinats recht anschaulich gemacht.

Neutrales Baryum-Cholephäinat, $\mathrm{C_{18}H_{26}BaN_2O_6}$. Atom-Gewicht = 497.			Halbsaures Baryum-Cholephäinat, $\mathrm{C_{27}H_{29}BaN_3O_8}$. Atom-Gewicht = 660.		
Symbole	Theorie	Gef.	Symbole	Theorie	Gef.
C	43,46	44,58	C	49,09	50,63
H	4,02	3,98	H	4,39	4,37
Ba	27,56	27,55	Ba	20,75	20,66

C. Neutrales Cholephäinat des Calciums.

Der Ueberschuss des Cholephäins, welcher zur Darstellung der für die Gewinnung des neutralen Silbersalzes bestimmten Ammoniaklösung verwendet, dabei ungelöst geblieben und auf dem Filter gesammelt worden war, wurde in einem gelinden Ueberschuss von Ammoniak aufgelöst und mit Chlorcalcium gefällt. Der Niederschlag war roth und gab bei 100° C. getrocknet die folgenden Resultate bei der Analyse.

a) 0,5025 Grm. nach dem Verbrennen und Behandeln des Kalks mit kohlensaurem Ammonium, liessen 0,121 kohlensaures Calcium, oder 9,63 p.C. Ca.

Digitized by Google

b) 0,767 liessen beim Verbrennen 0,1895 kohlensaures Calcium, oder 9,88 p.C. Ca.

c) 0,418 nach dem Verbrennen und Behandeln mit Schwefelsäure liessen 0,141 schwefelsaures Calcium oder 9,92 p.C. Ca.

d) 0,522 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,237 Wasser, oder 0,0263 H, gleich 5,04 p.C. H, und 1,002 $C\Theta_2$, gleich 0,27327 C oder 52,35 p.C. C. Die Röhre brach am Ende der Verbrennung, als eben Luft hindurchgesogen wurde.

e) Von einem zweiten Präparate wurden 0,438 verbrannt und liessen 0,073 kaustischen Kalk, die in Gyps umgewandelt 0,1645 wogen und somit 11,02 p.C. Ca entsprachen.

f) 0,411 Grm. liessen 0,0675 kaustischen Kalk, später 0,146 schwefelsaures Calcium, oder 10,44 p.C. Ca.

g) 0,3235 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, ergaben 0,1465 $H_2\Theta$, gleich 0,016277 oder 5,03 p.C. H, und 0,652 Grm. $C\Theta_2$ oder 0,17781 Grm., gleich 54,96 p.C. C.

h) 0,346 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, ergaben 0,145 $H_2\Theta$ und 0,6885 $C\Theta_2$, gleich 54,26 p.C. und 4,65 p.C. H.

Die von diesen Daten abgeleitete Formel führt zu einem neutralen Calciumcholephäinat $C_{18}H_{20}CaN_2\Theta_6$, welches in jeder Beziehung der oben beschriebenen Baryumverbindung analog ist. Auch in ihm müssen wir die Existenz von 2 Mol. Wasser annehmen, welche durch eine Temperatur von 100° nicht ausgetrieben werden.

Folgender Vergleich der Theorie dieser Verbindung mit den analytischen Daten wird die Richtigkeit dieses Schlusses leicht anschaulich machen.

	Theorie		Gef.			
Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	a.	b.	c.	d.
C_{18}	216	54,00	—	—	—	52,35
H_{20}	20	5	—	—	—	5,04
Ca	40	10	9,63	9,88	9,92	—
N_2	28	—	—	—	—	—
Θ_6	96	—	—	—	—	—
	400					

	Gef.				
	e.	f.	g.	h.	Mittel
C	—	—	54,96	54,26	53,86
H	—	—	5,03	4,65	4,9
Ca	11,02	10,44	—	—	10,17

Digitized by Google

D. Halbsaures Cholephäinat oder Sesquicholephäinat des Calciums.

Zuerst unter allen Cholephäinverbindungen hatte ich ein Barytsalz dargestellt, welches die Analyse als ein Sesquisalz herausstellte. Das neutrale Calciumsalz wurde zunächst erhalten und so die Existenz von zwei Classen von Salzen entdeckt, den neutralen und halbsauren. Die Richtigkeit des ersten Schlusses wurde nun durch den Versuch, ein neues Baryumsalz zu erhalten, geprüft und bewiesen. Es war nun nur noch erforderlich, ein halbsaures Cholephäinat des Calciums darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine neutrale Lösung von Bilirubin mit Chlorcalcium gefällt, gewaschen und getrocknet.

a) 0,414 Grm. dieses Cholephäinats wurde im Platintiegel mit Hülfe der Gebläseflamme verbrannt und geglüht. Es hinterblieben 0,0455 Calciumoxyd, entsprechend 0,0325 Grm. oder 7,85 p.C. Ca. Beim Zusatz von Schwefelsäure fand etwas Aufbrausen statt, welches die Gegenwart von etwas Kohlensäure anzeigte. Nach Erhitzen zur Weissgluth blieben 0,099 Grm. $CaSO_9$, entsprechend 0,02911 Grm. oder 7,0332 p.C. Ca.

b) 0,4175 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0435 CaO und später 0,0965 Grm. Gyps oder 6,79 p.C. Ca.

c) 0,173 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,0895 H_2O und 0,383 CO_2, gleich 60,37 p.C. C und 5,74 p.C. H.

Die Verbindung ist demnach dem bereits beschriebenen halbsauren Baryumcholephäinat analog und hat die Formel $C_{27}H_{29}CaN_3O_8$. Mit dieser Ansicht stimmen die Resultate der Analysen wie folgt.

	Theorie		Experimente		
	der Atome	p.C.	a.	b.	c.
C_{27}	324	57,54	—	—	60,37
H_{29}	29	5,15	—	—	5,74
Ca	40	7,1	7,03	6,79	—
N_3	42	—	—	—	—
O_8	128	—	—	—	—
	563				

Durch die nachfolgende Zusammenstellung werden die Unterschiede in der Zusammensetzung des neutralen Calcium-

Digitized by Google

cholephäinats auf der einen und des halbsauren auf der anderen Seite sehr deutlich.

Neutrales Calcium-Cholephäinat, $C_{18}H_{20}CaN_2O_6$. At.-Gew. = 400.			Halbsaures Calcium-Cholephäinat, $C_{27}H_{29}CaN_3O_8$. At.-Gew. = 563.		
	Theorie	Gef.		Theorie	Gef.
C	54	53,86	C	57,54	60,37
H	5	4,9	H	5,15	5,74
Ca	10	10,17	Ca	7,1	6,91

In seinen Untersuchungen über den Farbstoff menschlicher Gallensteine stellte Städeler eine Calciumverbindung des Bilirubins dar, welche ihm bei der Analyse 9,1 p.C. Calciumoxyd ergab. Von der Annahme ausgehend, dass diese Verbindung ein normales Neutralsalz sei, bestimmte er nach ihr das Atomgewicht des Bilirubins. Er verwarf demnach seine früheren Analysen des krystallisirten Cholephäins, wie sie in Frerich's Klinik der Leberkrankheiten mitgetheilt waren, sowie auch die empirische Formel $C_{18}H_9NO_4$ und substituirte $C_{32}H_{18}N_2O_6$ als die Formel des freien Bilirubins, und $C_{32}H_{17}CaN_2O_6$ als die des Calciumbilirubats (die vorstehenden drei Formeln sind in der alten Notationsweise gegeben). Da nun diese Formeln nur durch eine, hierfür ungenügende, Atomgewichtsbestimmung durch Kalkgewicht unterstützt sind, auf der anderen Seite aber alle Analysen Städeler's über das Bilirubin und Cholephäin mit meinen Resultaten in vollständigem Einklang gebracht werden können, so kann ich nicht zögern, die Formeln, welche dieser Forscher für Bilirubin und Calciumbilirubat gegeben hat, für irrthümlich zu erklären.

Das von Städeler analysirte Bilirubat war offenbar das halbsaure Salz.

Theorie von $C_{27}H_{29}CaN_2O_6$	erfordert	Städeler fand
CaO	9,94 p.C.	9,1 p.C.
Ca	7,1 „	6,5 „

Mit der Formel Städeler's für das Bilirubin fallen die Formeln aller anderen von ihm beschriebenen Derivate des Gallenfarbstoffs, namentlich des Biliverdins, Biliprasins, Bilifusins und Bilihumins.

Digitized by Google

Es ist hier die Stelle die Umstände nochmals hervorzuheben, unter welchen das Cholephäin halbsaure, neutrale oder basische Verbindungen bildet. Eine wässerige Ammoniaklösung, welche mit Cholephäin im unlöslichen Ueberschuss digerirt und gesättigt worden ist, giebt beim Zusatz von Neutralsalzen der Metalle die halbsauren Salze. Es ist desshalb das Ammoniaksalz in der Lösung möglicherweise selbst ein Sesquisalz. Aus etwas alkalischen Lösungen fällen Erdsalze die neutralen Verbindungen; aus ebenso stark oder vielleicht noch stärker alkalischen Lösungen werden die basischen Silber- und Bleisalze durch angemessenen Zusatz eines Ueberschusses von Metallsalz niedergeschlagen.

8) Halbsaures Zink-Cholephäinat.

Eine neutrale ammoniakalische Lösung von Cholephäin wurde mit schwefelsaurem Zink gefällt. Der röthlich braune Niederschlag konnte leicht gewaschen werden und war ganz unlöslich in Wasser. Nach dem Trocknen bei 100° C. ergab er bei der Analyse die folgenden Resultate.

a) 0,3235 Grm. wurden verbrannt und nachdem alle flüchtigen Producte weggetrieben waren, mit etwas Schwefel behandelt und in einer Wasserstoffatmosphäre in einem verschlossenen Tiegel geglüht. Der Deckel zerbrach während der Operation und das Zink wurde als Oxyd bestimmt. 0,0485 Grm. Oxyd wurden erhalten, welche eine Spur Schwefel enthielten. Die Menge entsprach 12,03 p.C. Zn.

b) 0,447 Grm. wurden geglüht und der kohlige Rückstand mit etwas Salpetersäure behandelt. Zuletzt blieben 0,063 Grm. Zinkoxyd übrig, welche 11,30 p.C. Zn entsprachen.

Nach diesen Daten ist es klar, dass das Zinksalz den halbsauren Salzen des Baryums und Calciums analog zusammengesetzt ist, wie folgt.

1 neutrales Zinkcholephäinat	$C_{18}H_{16}ZnN_2O_4$
2 Wasser	$H_4 \quad O_2$
1 Cholephäin	$C_9H_9 \quad N \, O_2$
1 Mol. halbsaures Zn Choleph.	$C_{27}H_{29}ZnN_3O_8$

Mit dieser Auffassung harmoniren die Resultate der Analysen wie folgt.

Digitized by Google

	Theorie der Atome	Theorie p.C.	Gef. a.	Gef. b.
C_{37}	324	—	—	—
H_{29}	29	—	—	—
Zn	65	11,05	12,03	11,30
N_3	42	—	—	—
O_8	128	—	—	—
	588			

Ein neutrales Cholephäinat von der Formel $C_{18}H_{16}ZnN_2O_4$ Mol.-Gew. = 389 hätte 16,70 p.C. Zn erfordert.

9) Basisches Blei-Cholephäinat.

Zu einer ammoniakalischen Lösung von Bilirubin, welche, obwohl sie kein Bilirubin mehr auflöste, nach Ammoniak roch und eine alkalische Reaction besass, wurde ein grosser Ueberschuss von Bleizuckerlösung gesetzt. Der Niederschlag wurde bei 100° getrocknet.

a) 0,636 Grm. verbrannt und mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzt, liessen 0,429 Schwefelblei. Dieses wurde oxydirt und lieferte 0,4 geschmolzenes Bleioxyd, entsprechend 0,3713 Grm. oder 58,38 p.C. Pb.

b) 0,6856 Grm. verbrannt und mit Schwefel in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht, gab 0,429 Grm. Schwefelblei; dieses nach vollständiger Oxydation und Schmelzung liess 0,428 Bleioxyd, gleich 0,39729 Grm. oder 57,91 p.C. Pb.

Diese Verbindung kann als ein basisches Cholephäinat oder als Cholephäin aufgefasst werden, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch ein zweidynamisches Atom Blei ersetzt sind.

	Theorie der Atome	Theorie p.C.	Gef. a.	Gef. b.
C_9	108	29,34	—	—
H_7	7	1,9	—	—
Pb	207	56,25	58,38	57,91
N	14	—	—	—
O_2	32	—	—	—
	368			

Diese Verbindung entspricht dem basischen Silbercholephäinat oder zweifach Silbercholephäin $C_9H_7Ag_2NO_2$, welches oben näher beschrieben worden ist.

Digitized by Google

II. Ueber das Cholochlorin oder Biliverdin.

1) Darstellung des Biliverdin aus Bilirubin.

Bilirubin wird in Aetzkali gelöst und die Lösung der Luft ausgesetzt, bis sie in dünnen Schichten vollkommen grün erscheint. Da dieser Process zwei oder drei Wochen in Anspruch nehmen kann, so ist es vorzuziehen, die Reaction durch Erhitzen der Lösung und Durchleiten eines Luftstroms zu beschleunigen. Beim Zusatz von Salzsäure setzt die Lösung grosse grüne Flocken von Biliverdin ab. Der Niederschlag wird erst durch Auf- und Abgiessen von Wasser, dann durch Waschen auf dem Filter gereinigt.

Bilirubin kann auch rasch durch Kochen mit einer alkalischen Lösung von Kupfer und weinsaurem Kali in Biliverdin verwandelt werden. Es fällt Kupferoxydul nieder und die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Zugeben von Salzsäure Biliverdin ab. Ein Theil des Kupfers verbindet sich jedoch auf eigenthümliche Weise mit einem Theil des Biliverdins und diese Verbindung kann von dem freien Biliverdin nicht leicht vollständig getrennt werden.

2) Physische und chemische Eigenschaften des Biliverdin.

Im nassen Zustande ist das Biliverdin eine voluminöse Masse von herrlich dunkelgrüner Farbe. Beim Trocknen zieht es sich zu einer harten glänzenden brüchigen Masse von vollkommen schwarzer Farbe zusammen. Sein Pulver ist sehr dunkelgrün. Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen dasselbe im krystallisirten Zustand zu erhalten.

Es ist vollkommen unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform. Im nassen Zustande ist es leicht in Alkohol löslich, aber nach dem Trocknen viel weniger. In heissem Alkohol ist es löslicher als in kaltem. Durch fortdauerndes Erhitzen seiner concentrirten alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad scheint es eine Veränderung zu erleiden und viel weniger löslich zu werden.

Es löst sich in Salzsäure mit grüner Farbe. Die Lösung giebt mit Platinchlorid und Quecksilbersublimat amorphe grüne Niederschläge.

Digitized by Google

Löst man Biliverdin in Aetzkali auf und leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung, so verändert sich die anfangs grüne Farbe derselben allmählich in Braungrün.

Fügt man metallisches Zink zu einer Lösung von Biliverdin in Salzsäure, so verschwindet die grüne Farbe derselben nach einiger Zeit vollständig und macht einer braunrothen Platz.

Giebt man Natrium-Amalgam zu einer alkalischen Lösung von Biliverdin, so ändert sich die Farbe derselben bald zu röthlich braun. Zugleich setzt sich eine kleine Menge eines flockigen Niederschlags ab. Die rothbraune Farbe geht indessen beim Aussetzen an die Luft nicht wieder in die grüne über. Salzsäure fällt eine braune flockige Masse aus der Lösung.

Diese Versuche zeigen, dass durch gewöhnliche Reductionsmittel das Biliverdin nicht wieder in Bilirubin zurückgeführt werden kann.

Es wurde etwas Biliverdin in Alkohol vertheilt, und gekocht, und sodann wiederholt Jodtinctur zugegeben. Der Rückstand wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Es hinterblieb ein grünlich schwarzes Harz, welches unter Entwickelung von schwefliger Säure und anderen Zeichen der Zersetzung in Schwefelsäure löslich war.

Leitet man Chlorgas in Wasser, in welchem Biliverdin vertheilt ist, so erhält man Flocken von schmutzig gelber Farbe, welche in Wasser und Aether unlöslich, aber in Alkohol leicht löslich sind. Leitet man wenige Blasen von Chlorgas in eine gesättigte Alkohollösung von Biliverdin, so wird die Flüssigkeit sogleich entfärbt. Beim Verdampfen des Alkohols bleiben weisslichgelbe Flocken, die in Wasser unlöslich sind und bei gelinder Hitze zu einer röthlich gelben Masse schmelzen. Sie enthalten Chlor. Behandelt man Biliverdin mit Salzsäure und kleinen allmählich zugesetzten Mengen von chlorsaurem Kali unter Erwärmen, so bildet sich ein gelblichweisses Harz, welches mehrere Chlorverbindungen enthält. Von diesen ist eine in Chloroform löslich, zwei sind in Alkohol löslich, keine ist löslich in Aether.

Wenn eine alkoholische Lösung von Biliverdin mit reinem

Digitized by Google

feuchten Silberoxyd gekocht wird, so wird das Biliverdin in einen purpurfarbigen Körper, *das Bilipurpin*, verwandelt. Dieser Stoff bleibt grösstentheils mit dem Oxyd in unlöslicher Verbindung. Ammoniak löst die Verbindung mit grüner Farbe und zugleich einen Ueberschuss von Silberoxyd auf. Salzsäure oder irgend eine andere Säure setzen das Bilipurpin in Freiheit. Nach Verdampfen des Alkohols und der Salzsäure und Ausziehen des Chlorammoniums mit Wasser, bleibt das Bilipurpin in bräunlichrothen Flocken und Massen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Vielleicht bereitet man das Purpin am besten durch Kochen der grünen Lösung mit Ueberschuss von Silberoxyd und vorsichtiges Fällen alles gelösten oder unreducirten Oxyds mit Salzsäure.

Dieses Verhalten des Farbstoffs giebt eine sehr gute Reaction zur Erkennung von selbst kleinen Mengen ab. Man löst das Bilirubin oder Biliverdin in Ammoniak, setzt ein wenig Silbernitrat hinzu, mit der Vorsicht, alles Silber in dem überschüssigen Ammoniak gelöst zu halten. Man kocht sodann, wobei die Lösung grün wird oder bleibt. Nach dem Filtriren vom reducirten Silber setzt man Alkohol zu der Lösung und sodann eine Säure, etwa Salzsäure. Die grüne Lösung nimmt mit der sauren Reaction eine purpurrothe Farbe an.

Lässt man das Silberoxyd längere Zeit in Berührung mit der alkoholischen Lösung von Biliverdin, so geht die Reaction über die Bildung von Bilipurpin hinaus und die grünlich schwarze Lösung nach Behandeln mit Ammoniak und Entfernen des Silbers durch Schwefelwasserstoff, giebt ein hellgelbes Filtrat. Nachdem aus diesem der Alkohol verdampft worden ist, bleibt ein gelber Rückstand, welcher nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol bei längerem Stehen Schwefelkrystalle absetzt. Der vom Schwefel befreite Rückstand bleibt gelb und ist in Wasser etwas löslich. Die ganze Operation ist mit bedeutendem Verluste des ursprünglichen Materials verbunden. Das letzte Resultat ist stets ein gelblichbrauner Körper, der in rundlich krystallinischen Körnern erscheint, in Alkohol leicht löslich, in Wasser wenig löslich, in Aether unlöslich ist, sich in Ammoniak oder Kalilauge löst und daraus durch Salpeter- oder Salzsäure niedergeschla-

Digitized by Google

gen wird. Durch keinen Kunstgriff kann man daraus die gewöhnlichen Reactionen auf Gallenfarbstoff erhalten. Ich werde denselben *Biliflavin* bezeichnen.

Die alkoholische Lösung des Biliverdins für sich oder nach Zusatz von Ammoniak mit Quecksilberoxyd gekocht, erleidet keine bemerkbare Veränderung. Wird die alkoholische Lösung mit Bleihyperoxyd gekocht, so verwandelt sich das Biliverdin in eine braune Materie, oder wird unlöslich, zum Theil vielleicht als Bleisalz. Mit Hyperoxyd und Ammoniak gekocht, nimmt die Lösung eine bräunlich rothe Farbe an. Kocht man jedoch die alkoholische Lösung mit Hyperoxyd und Schwefelsäure, so wird sie hellgelb und entwickelt den Geruch von Aldehyd und Essigäther. Das Biliverdin wird hierbei wahrscheinlich in Biliflavin verwandelt wie durch das Silberoxyd.

Die alkoholische Lösung des Biliverdins giebt mit vorsichtig zugesetzter Salpetersäure eine anfangs blaue, dann violette, zunächst rothe, endlich, nach langem Stehen oder Erhitzen, gelbe Lösung. Ist kein Alkohol gegenwärtig, so werden die Pigmente gefällt und ihre blaue und rothe Farbe sind viel weniger in die Augen fallend. Ehe das Pigment in die gelbe Substanz übergeht, löst es sich in der Salpetersäure auf und erleidet das Maximum seiner Veränderung. Beschleunigt man die Reaction durch Kochen, so wird viel salpetrige Säure gebildet und die Lösung setzt beim Zusatz von Wasser gelbe Flocken einer Nitroverbindung ab, die aus Alkohol krystallisirt. Die wässerige saure Lauge enthält eine fixe Säure, die mit Silberoxyd ein krystallisirtes Salz bildet.

In Kali, Natron und Ammoniak ist das Biliverdin löslich. Wenn es lange in diesen Lösungen steht oder darin gekocht wird, so wird es bräunlich und der Niederschlag hat viel von seiner Löslichkeit in Alkohol verloren. Calcium- und Baryumsalze bringen in der Ammoniaklösung keinen Niederschlag hervor.

Barytwasser bringt in einer alkoholischen Lösung von Biliverdin einen schwärzlich grünen Niederschlag hervor, welcher eine Verbindung des Farbstoffs mit der Erde ist. Dieselbe ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser.

Digitized by Google

Kalkwasser verursacht einen ähnlichen in Wasser löslichen Niederschlag.

Neutrales essigsaures Blei bringt in der alkoholischen Lösung des Biliverdins einen Niederschlag hervor, welcher in kochendem Alkohol etwas löslicher ist, als in kaltem.

Basisches essigsaures Bleioxyd verursacht eine voluminöse Fällung in der alkoholischen Biliverdinlösung; die Fällung ist so vollständig, dass das Filtrat nur eine sehr schwach grünliche Färbung besitzt.

Essigsaures Quecksilber verursacht ebenfalls einen Absatz in der alkoholischen Biliverdinlösung, welche in kochendem Alkohol ein wenig löslicher, als in kaltem zu sein scheint.

Essigsaures Kupfer fällt einen bräunlich grünen Körper, und das Filtrat ist beinahe farblos.

Die Blei-, Quecksilber- und Kupferverbindungen können mit Wasser gewaschen werden, ohne sich darin zu lösen oder eine Zersetzung zu erleiden.

3) Elementar-Analysen und Theorie des Biliverdins.

Die ganze Menge von Biliverdin, welche für die folgenden Analysen benutzt wurde, war durch die Wirkung von Alkali, Luft und Zeit, ohne Hülfe von Wärme aus dem Präparat von Bilirubin gewonnen worden, dessen Analysen unter III. und IV. der Analysen des Bilirubins mitgetheilt sind und 65,61 p.C. C, 5,95 p,C. H, und 9,05 p.C. N ergeben hatten.

a) 0,2853 Grm. gaben 23,1 C.C. N. (Temp. 17° C.; Bar. 756,92 Mm.) 0,0266 Grm. oder 9,32 p.C. N.

b) 0,4413 Grm. enthielten 0,2748 C und 0,0278 H oder 63,08 p.C. C und 6,25 p.C. H.

Ein Theil des in den Analysen a) und b) benutzten Biliverdins wurde in heissem Alkohol aufgelöst, das beim Abkühlen niederfallende Product isolirt und im Vacuum getrocknet. Es ergab bei der Analyse Folgendes.

c) 0,3184 Grm. enthielten 0,1977 Grm. oder 62,09 p.C. C und 0,0195 Grm. oder 6,12 p.C. H.

Die Menge von Material, welche nach vorstehender Analyse übrig blieb, wurde ein zweites Mal in Alkohol gelöst, filtrirt und der beim Abkühlen sich in der Flüssigkeit bildende

Digitized by Google

Absatz isolirt, und darin sowohl Stickstoff als Kohlen- und Wasserstoff bestimmt.

d) 0,3423 Grm. gaben 28 C.C. Stickstoff (Temp. 21° C.; Bar. 764,033 Mm.) = 0,03204 Grm. oder 9,36 p.C. N.

e) 0,3215 Grm. enthielten 0,1998 Grm. oder 62,14 p.C. C und 0,0193 Grm. oder 6,00 p.C. H.

Zusammenstellung und Mittel der Analysen.

	a.	b.	c.	d.	e.	Mittel
C	—	63,08	62,09	—	62,14	62,43
H	—	6,25	6,12	—	6,00	6,13
N	9,32	—	—	9,36	—	9,34
O	—	—	—	—	—	22,10
						100,00

Vergleicht man diese Befunde mit den das Bilirubin betreffenden Thatsachen,

	Bilirubin		Biliverdin	
	Theorie in 100	Mittel der Analyse		Theorie
C	66,26	66,01	62,43	63,57
H	5,52	6,01	6,13	5,96
N	8,59	9,03	9,34	9,27
O	19,63	18,95	22,10	21,20

so findet man, dass das Bilirubin, um in Biliverdin überzugehen, viel Kohle verloren, ein wenig Wasserstoff gewonnen, seinen Gehalt an Stickstoff etwas vergrössert und den Sauerstoffgehalt beinahe so viel vermehrt hat, als den Kohlenstoff vermindert. Nach der Theorie von Heintz war das Biliverdin ein Oxyd des Cholephäins gewesen, nach der Hypothese von Städeler ein gewässertes Oxyd. Wäre das Biliverdin ein einfaches Oxyd des Bilirubins ($C_9H_9NO_2 + O =) C_9H_9NO_3$, so würde es 60,33 p.C. C, 5,02 p.C. H und 7,82 p.C. N erfordern. Ein Vergleich dieser Zahlen mit denen, welche die Analysen des Biliverdins ergaben, verneinen indessen die Ansicht, dass das Biliverdin ein Oxyd des Bilirubins sei, vollständig. Die Hypothese von Städeler ist noch viel weniger anwendbar, da die Formel $C_9H_9NO_2 + O + H_2O$, 54 p.C. C und eine entsprechend verminderte Menge von H und N verlangt. Bestände das Biliverdin aus zwei Molekülen Cholephäin, verbunden mit einem Atom Wasser oder $2(C_9H_9NO_2) + H_2O = C_{18}H_{20}N_2O_5$, so wären 62,81 p.C. C, 5,81 p.C. H und 8,13 p.C. N erforderlich. Selbst wenn die gefundene Kohlenstoffmenge

Digitized by Google

diese Annahme erlaubte, so würde doch der H- und N-Betrag dieselbe vollständig verneinen. Das Biliverdin ist weder ein Oxyd, noch ein Oxydhydrat, noch ein Hydrat des Bilirubins.

Bei der Berechnung der Formel führen die Durchschnitte der Elementaranalysen zu den Verhältnissen

$$N_1 : H_{9,2} : C_{7,8}.$$

Diess giebt die Formel $C_8H_9N\Theta_2$ als die des Biliverdins. Die Analysen stimmen mit dieser Theorie wie folgt.

Atome	At.-Gew.	In 100 Th.	Mittel der Empirie
C_8	96	63,57	62,43
H_9	9	5,96	6,13
N	14	9,27	9,34
Θ_2	32	21,20	22,10
	151	100,00	100,00

Die Phänomene des Processes, in welchem Biliverdin gebildet wird, deuten darauf hin, dass der Sauerstoff dabei eine wichtige Rolle spielt. Derselbe kann von der Luft oder vom Kupferoxyd geliefert werden. Da nun Biliverdin vom Bilirubin elementar nur durch einen Mindergehalt von einem Atom Kohlenstoff verschieden ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass es seine Bildung der durch folgende Formel ausgedrückten Reaction verdankt.

$$C_9H_9N\Theta_2 + \Theta_2 = C_8H_9N\Theta_2 + C\Theta_2.$$

Ein Molekül Bilirubin nimmt zwei Atome Sauerstoff auf und bildet ein Molekül Biliverdin und ein Molekül Kohlensäure.

4) Verbindung des Biliverdins mit Calcium.

Eine concentrirte Lösung des Biliverdins in Alkohol wurde mit Kalkwasser gefällt. Eine grosse Menge der Kalklösung war erforderlich, um alles Biliverdin zu verbinden, so dass die Lösung sehr wässerig wurde und durch viel in Lösung gebliebenes Biliverdin sehr grün blieb. Nach dem Filtriren war der Niederschlag in Alkohol unlöslich und wurde damit gewaschen. Er wurde im Dampfofen und zuletzt im Luftbad bei 110° C. getrocknet. Bei fortdauerndem Erhitzen nahm das Salz ein wenig an Gewicht zu.

a) 0,383 hinterliessen beim Verbrennen 0,032 Kalk, welcher mit Schwefelsäure behandelt 0,072 Gyps hinterliess, entsprechend 5,52 p.C. Ca.

Digitized by Google

b) 0,407 liessen 0,08 Gyps oder 5,77 p.C. Ca.

c) 0,315 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,7085 Kohlensäure und 0,161 Wasser, gleich 61,33 p.C. C und 5,68 p.C. H.

d) 0,2668 gaben 0,617 CO_2 und 0,1395 H_2O, gleich 63,06 p.C. C und 5,80 p.C. H.

Aus der Menge des gefundenen Calciums berechnet sich das Atomgewicht 709, welches aber offenbar verdoppelt werden muss, damit das Atomgewicht des Biliverdins im Residuum mit einfachen Quotienten aufgehe. $\frac{1418 - 80 + 4}{9} = 149$, welches von dem direct gefundenen Atomgewicht des Biliverdins 151, so gut wie nicht verschieden ist. Die Verbindung besteht daher aus 9 At. Biliverdin und 2 At. Calcium. Wären Gründe vorhanden, den Austritt von 1 At. Wasser aus der Verbindung anzunehmen, so erhielte man eine absolute Uebereinstimmung der Theorie mit den Analysen.

Zusammenstellung der Analysen und Vergleich mit der Theorie des Zweifach-Calcium-Neunfach-Biliverdin.

	Theorie		Analysen				
	der Atome	p.C.	a.	b.	c.	d.	Mittel
C_{72}	864	60,20	—	—	61,33	63,06	62,19
H_{77}	77	5,36	—	—	5,68	5,8	5,74
Ca_2	80	5,56	5,52	5,77	—	—	5,64
N_9	126	—	—	—	—	—	—
O_{18}	288	—	—	—	—	—	—
	1435						

Dass dieser Körper eine Verbindung und nicht etwa eine Mischung von einer Kalkverbindung mit freiem Biliverdin ist, geht unter anderen aus dem Umstande hervor, dass er in Alkohol unlöslich ist. Enthielte er freies Biliverdin, so müsste Alkohol dasselbe leicht ausziehen.

5) Verbindung des Biliverdins mit Baryum.

Eine concentrirte alkoholische Lösung von Biliverdin wurde mit gesättigtem Barytwasser gefällt und der dunkelgrüne Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen.

a) 0,5295 Grm. hinterliessen nach dem Verbrennen und Behandeln mit H_2SO_4 0,1995 Grm. schwefelsaures Baryum oder 22,15 p.C. Ba.

Digitized by Google

b) 0,49 Grm. Biliverdat gaben 0,189 Sulfat oder 22,67 p.C. Ba.

c) 0,352 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,1405 Wasser und 0,6375 Kohlensäure, gleich 49,39 p.C. C und 4,43 p.C. H.

d) 0,3795 Grm. gaben 0,1485 Wasser und 0,671 Kohlensäure, entsprechend 48,20 p.C. C und 4,34 p.C. H.

Das Mittel des gefundenen Baryums, 22,41 p.C., führt zum Atomgewicht 611, welches durch die Operation $\frac{611-137+2}{151}$ = 3 und ein Residuum von 23 führt, das man vielleicht als ein Atom Wasser unterbringen darf. Eine kleine Stütze für diese Annahme erhält man aus der Zusammensetzung der Barytsalze des Cholephäins, die alle Wasser, aber auf ein Atom Baryum zwei Moleküle desselben enthalten. Nach dieser Annahme ist das Biliverdat des Baryums ein halbsaures, einfach gewässertes, bestehend aus

1 Mol. neutrales Biliverdat .	$C_{16}H_{16}BaN_2O_4$
1 Mol. Biliverdin	$C_8H_9NO_2$
1 Mol. Wasser	H_2O
1 Mol. halbsaures Ba-Biliverdat	$C_{24}H_{27}BaN_3O_7$

	Theorie		Experimente			
	der Atome	p.C.	a.	b.	c.	d.
C_{24}	288	47,52	—	—	49,39	48,20
H_{27}	27	4,45	—	—	4,43	4,34
Ba	137	22,60	22,15	22,67	—	—
N_3	42	6,93	—	—	—	—
O_7	112	18,50	—	—	—	—
	606	100,00				

Lässt man das eine Atom Wasser aus der Berechnung weg, so stimmt die Theorie des Kohlenstoffs besser mit der Erfahrung, aber die des Baryums weniger gut.

			Mittel
C_{24}	288	48,97	48,79
H_{25}	25	4,25	4,38
Ba	137	23,29	22,41
N_3	42	7,14	—
O_6	96	—	—
	588		

Digitized by Google

XXVI.

Zur Kenntniss der Phenole.

Von

L. Dusart.

(Compt. rend. t. 64, p. 859.)

Bekanntlich bildet das Naphtalin mit Schwefelsäure zwei gepaarte Säuren: die Naphtalinschwefelsäure und die Disulfonaphtalinsäure. Letztere $C_{20}H_6(SO_2)_2,2SO_3,HO$, die 2 Aeq. schweflige Säure für 2 Aeq. Wasserstoff substituirt enthält, konnte von Berzelius nur in kleiner Menge zufällig erhalten werden.

Nach folgendem Verfahren ist es sehr leicht, Naphtalin in Disulfonaphtalinsäure überzuführen. Man nimmt auf 10 Th. Naphtalin 25 Th. Schwefelsäurehydrat und erwärmt das Gemisch. Das Naphtalin löst sich sehr schnell auf und verwandelt sich in Naphtalinschwefelsäure, erhitzt man weiter, so wandelt sich letztere in Disulfonaphtalinsäure um. Ist das angewandte Naphtalin rein, so entwickelt sich hierbei nur wenig schweflige Säure. Den Gang der Operation kann man sehr leicht verfolgen, wenn man von Zeit zu Zeit eine Probe nimmt und diese mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron sättigt. So lange als noch Naphtalinschwefelsäure vorhanden ist, entsteht aus der sauren Lösung durch das kohlensaure Alkali ein krystallinischer Niederschlag. Ist sie vollständig umgewandelt, so bleibt die neutralisirte Flüssigkeit klar. Wenn diess eingetreten ist, löst man das Ganze in Wasser und sättigt mit kohlensaurem Alkali. Der grössere Theil des schwefelsauren Salzes scheidet sich durch Krystalsation ab; aus den Mutterlaugen fällt man den Rest mit Alkohol. Beim Verdampfen der Lösung krystallisirt disulfonaphtalinsaures Alkali, das man durch Umkrystallisiren reinigt. Das auf diese Weise erhaltene, bei 110° getrocknete Product giebt bei der Analyse die erforderte Menge schwefelsaures Alkali.

Die Salze der Disulfonaphtalinsäure werden ebenso wie die der Naphtalinschwefelsäure durch schmelzendes Kali an-

Digitized by Google

gegriffen unter Bildung von Sulfit und Sulfat. Ueberdiess entsteht hierbei ein neuer Körper an Kali gebunden. Er kann durch Säuren neben einem theerartigen Körper abgeschieden werden, von welchem man ihn durch siedendes Wasser trennt. Nach dem Verdunsten der Lösung scheidet er sich dann in Form von kleinen rhomboëdrischen Krystallen ab, die den Geruch des Kreosot besitzen und oft noch durch kleine Mengen von anhängenden Theertheilen verunreinigt sind.

Die Analyse des Products gab folgende Zahlen, die sehr nahe mit der Formel des zweiatomigen Phenol $C_{20}H_8O_4$ übereinstimmen.

	Ber.	Gef.
C	75	74,3
H	5	5,2

Der Körper ist viel löslicher in Wasser als das Naphtol, löst sich leicht in Kali auf und färbt sich hierbei in Berührung mit der Luft augenblicklich schwarz. Nach einiger Zeit fällen Säuren nur eine schwarze Säure, die in concentrirten Lösungen gallertartige Massen bildet.

Denkt man sich die Bildung von Naphtol nach folgender Gleichung

$C_{20}H_7(SO_2),SO_3MO + 2KO,HO = C_{26}H_7O,KO + H + SO_2KO$,

so lässt sich die Bildung des neuen Körpers auf dieselbe Weise erklären.

XXVII.

Ueber eine Synthese des Diäthyltoluen.

Von

Lippmann und Louguinine.

(Compt. rend. t. 65, p. 349.)

Nachdem Fittig durch seine schöne Methode der Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe eine höhere Homologe des Cymen, das Amylphenyl, dargestellt hatte, schien es uns von Interesse, eine neue Methode aufzufinden, um ähnliche Synthesen aus der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu bewerkstelligen und gleichzeitig über die Constitution des Radicals Amyl einigen Aufschluss zu erhalten. Zu diesem

Digitized by Google

Behufe liessen wir Chlorbenzol auf Zinkäthyl einwirken. In diesem speciellen Falle erhielten wir eine dem von Fittig entdeckten Körper isomere Verbindung, jedoch scheint die Methode allgemein anwendbar zu sein.

Die Reaction ist folgende:

$$C_6H_5 . C\begin{cases}Cl\\Cl\\H\end{cases} + Zn\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} = C_6H_5 . C\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{cases} + ZnCl_2.$$

Bei Anwendung von Zinkmethyl und Zinkamyl erhält man wahrscheinlich analoge Körper. Wendet man diese Methode auf Dichlorxylen an, so erhält man isomere Körper, die aber nicht identisch sind mit denen, die wir so eben anführten. Bringt man kleine Mengen von Chlorbenzol und Zinkäthyl zusammen, so tritt eine ungemein heftige Einwirkung ein, so dass man genöthigt ist, dieselbe durch Zusatz von Benzol zu verlangsamen. Wir lösten sowohl Chlorbenzol als Zinkäthyl in dem 4- bis 5fachen Gewicht von reinem Benzol auf. Die Chlorbenzollösung wurde in einen mit einer Kältemischung umgebenen Ballon gebracht und hierzu die Zinkäthyllösung in kleinen Portionen gefügt, so dass, um sicher zu sein, dass alles Chlorbenzol zersetzt, zuletzt ein geringer Ueberschuss von Zinkäthyl vorhanden war.

Nach beendigter Einwirkung fand sich im Ballon eine weisse feste Masse, gemengt mit Benzol und einer Flüssigkeit, die sich vom Benzol durch ihren Geruch unterschied. Um Flüssigkeit und feste Masse zu trennen, wurde der Inhalt des Ballons mit Salzsäure behandelt, um das Chlorzink und Zinkoxyd zu lösen, welches von Spuren von Feuchtigkeit herrührte.

Die ölige Schicht, die sich auf dem wässerigen Theile nach dieser Operation ausscheidet, besteht aus Benzol und dem neuen Kohlenwasserstoff. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium entfernten wir den Ueberschuss von Benzol durch Destillation im Wasserbade. Durch Destillation über Natrium wurde in der zurückbleibenden Flüssigkeit der grösste Theil von sauerstoffhaltigen Körpern zerstört.

Die fractionirte Destillation gab eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit, die bei 180—185° überging. Die Analyse dieses Körpers gab folgende Zahlen:

Digitized by Google

	Gef.			Ber. nach der Formel $C_{11}H_{16}$	
I.	C 87,6	H 10,9	C 89,1	H 10,8	
II.	C 87,4	H 11,0			
III.	C 87,4	H 11,1			
IV.	C 87,7	H 11,1			

Man sieht hieraus, dass die Substanz noch nicht genügend rein war. Das Zuwenig an Kohlenstoff erklärt sich durch die Gegenwart von sauerstoffhaltigen oder chlorhaltigen Substanzen, die nicht durch Destillation über Natrium entfernt werden konnten. Um unsern Körper vollständig rein zu erhalten, erhitzten wir ihn mehrere Tage mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren, bis ein blankes Stück Natrium seine Oberfläche nicht mehr veränderte. Nach dieser Operation destillirte der Körper zwischen 175—180°. Der grösste Theil wurde bei 178° gesammelt und der Analyse unterworfen, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

	Gef.		Ber. $C_{11}H_{16}$	
I.	C 88,9	H 10,9	C 89,1	H 10,8
II.	C 88,7	H 11,0		

Diese Zahlen führten uns zur Formel $C_{11}H_{16}$, die wir durch die Dampfdichte bei 178° controlirten. Sie bestimmte sich zu 5,1107; die Formel fordert 5,1245.

Der Körper ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, leichter als Wasser. Die Dichte bei 0° ist 0,8751. Wir haben den Körper *Diäthyltoluen* genannt, weil er seiner Bildung gemäss als ein Toluen (Methylphenyl) betrachtet werden kann, in dem 2H des Methyl durch 2 Aethyl vertreten sind. Der Siedepunkt des Amylphenyl von Fittig, 193°, unterscheidet sich von dem des Diäthyltoluen um 15°. Eine so grosse Verschiedenheit im Siedepunkte scheint darauf hinzudeuten, dass beide Körper nicht identisch, sondern nur isomer sind. Es scheint auch ferner, dass die Constitution des gewöhnlichen Amyls verschieden ist von dem der Gruppe $C\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{cases}$ die mit Phenyl verbunden in dem von uns beschriebenen Körper vorhanden ist. Ein Versuch, den wir gemacht haben, unsere Methode auf die Reihe der fetten Körper anzuwenden, indem wir Zinkäthyl auf Chloräthylchlorür (identisch

Digitized by Google

nach den Versuchen von Beilstein mit dem Chloräthyliden), wirken liessen, gab nicht, wie wir vermutheten, den Kohlenwasserstoff C_6H_{14}, Hexylhydrür oder eine isomere Verbindung, sondern nur Aethylengas.

XXVIII.

Ueber die Bromderivate der Gallussäure.

Von

E. Grimaux.

(Compt. rend. t. **64**, p. 916.)

Fügt man zu Gallussäure unter Umrühren Brom in kleinen Portionen, so beobachtet man eine lebhafte Reaction, das Gemisch entfärbt sich, während Bromwasserstoff entweicht. Je nach den angewendeten Mengen Brom erhält man entweder Monobromgallussäure oder Dibromgallussäure.

Um Monobromgallussäure darzustellen, nimmt man auf ein Molekül Brom ein Molekül Gallussäure, also fast gleiche Gewichtstheile. Das Product, was durch Zusammenbringen beider erhalten wird, löst man in der fünf- bis sechsfachen Menge kochenden Wassers, filtrirt und lässt langsam über Schwefelsäure verdunsten, wobei sich kleine hexagonale Tafeln von Monobromgallussäure abscheiden. Später scheidet sich Dibromgallussäure in glänzenden farblosen Blättchen ab.

Die Monobromgallussäure, $C_7H_5BrO_5 = C_6HBr\left\{\begin{matrix}CO_2H\\(OH)_3\end{matrix}\right\}$ *) krystallisirt beim langsamen Verdunsten aus wässeriger Lösung in kleinen glänzenden hexagonalen Tafeln, die schwach gelblich gefärbt sind und bei 100° weiss und undurchsichtig werden. Aus concentrirter siedender wässeriger Lösung ausgeschieden, bildet sie dünne farblose Nadeln. Sie ist leicht in siedendem Wasser löslich, weniger leicht in kaltem, ferner in Alkohol und Aether. Erst über 200° erhitzt, wird sie zersetzt, sie schmilzt, färbt sich und entwickelt bei weiterem Erhitzen Bromwasserstoffsäure unter Hinterlassung von Kohle. Bei

*) C = 12, O = 16, H = 1.

Digitized by Google

Gegenwart von Alkali oxydirt sie sich leicht an der Luft. Mit Kalk- und Barytwasser giebt sie zuerst eine rosenrothe Färbung, die dann grünlich und orangegelb wird; mit Ammoniak und Kali ist die Färbung orangegelb, mit Eisenchlorid schwarz.

Die zweimal aus Wasser krystallisirte, bei 100° getrocknete Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gef.		Ber. $C_7H_6BrO_5$
C	33,47	C	33,74
H	2,25	H	2,00
		Br	32,13
		O	32,13
			100,00

Die Dibromgallussäure, $C_7H_4Br_2O_4 = C_6Br_2\left\{\begin{matrix}CO_2H\\(OH)_3\end{matrix}\right\}$, erhält man neben der Monobromgallussäure, jedoch leichter, wenn man überschüssiges Brom anwendet. Eine Tribromgallussäure ist der Constitution der Gallussäure zufolge unmöglich und man erhält trotz grossen Ueberschusses an Brom nur Bibromgallussäure.

Man behandelt Gallussäure mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht an Brom, löst das Product in dem dreifachen Gewicht Wasser auf und lässt erkalten, wobei sich die Dibromgallussäure in reinem Zustande abscheidet. Dieselbe krystallisirt in langen Nadeln oder prismatischen farblosen Blättchen, welche oft gelblich gefärbt sind. Bei 100° färbt sie sich etwas und hält 1 Mol. Wasser, was erst über 120° weggeht, wobei die Säure undurchsichtig und gefärbt wird. Bei 140° schmilzt sie und zersetzt sich. Auch das zwischen 135 und 140° getrocknete Product giebt bei der Analyse etwas zu viel Kohlenstoff, wahrscheinlich von angehender Zersetzung herrührend Ueber 200° erhitzt, entwickelt sich eine grosse Menge Bromwasserstoffsäure und es bleibt Kohle zurück. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

Bei 100° getrocknet:

	I.	II.
C	23,85	23,77
H	1,99	1,80

Bei 120° getrocknet:

	III.
C	23,99
H	1,82

Digitized by Google

	Ber. $C_7H_4Br_2O_5,H_2O$
C	24,27
H	1,73
Br	46,24
O	27,76
	100,00

Bei 135° getrocknet:

	Gef.	Ber. $C_7H_4Br_2O_5$
C	26,19	25,61
H	1,34	1,22
Br		48,79
O		24,38
		100,00

Die Dibromgallussäure ist in siedendem Wasser löslich, wenig in kaltem, ferner in Aether und Alkohol. Sie wird bei Gegenwart von Alkali an der Luft sehr schnell gefärbt. Einige Tropfen Kalk- oder Barytwasser genügen, um sie lebhaft rosa zu färben, fügt man mehr zu, so geht die Farbe in Hellgrün über. Diese Lösung dunkelt sehr schnell an der Luft und nimmt eine sehr schöne rothe Farbe an. Fügt man zu der ätherischen Lösung Barytwasser, so färbt sich die Mischung schön indigblau. Diese Farbe wird durch Wasserzusatz in Roth umgewandelt. Ammoniak, Kali, Natron färben die Säure orangegelb was bei Verdünnung der Lösung in Roth übergeht. Mit Eisenchlorid erhält man eine blauschwarze Färbung.

XXIX.

Ueber die Hydrate der Zinnsäure.

Von

Musculus.

(Compt. rend. t. 65, p. 961.)

Die Zinnsäure bildet zwei Hydrate, die man als Zinnsäure schlechthin und Metazinnsäure unterschieden hat. Diese Säuren gaben Berzelius das erste Beispiel von Isomerie. Später untersuchte Fremy ihre Salze und fand, dass sie ungleiche Sättigungscapacität besassen. Er gab die Formel SnO_2HO der gewöhnlichen Zinnsäure, welche man durch Fällung des Zinnchlorids mit einem Alkali, oder durch Zersetzung des zinn-

Digitized by Google

sauren Kalis mit einer Säure erhält, während die Säure, welche man beim Lösen des Zinns in Salpetersäure erhält, die Formel $Sn_5O_{10}5HO$ erhielt. Die nachfolgenden Versuche zeigen, dass zwischen diesen Hydraten noch einige existiren.

Frisch gefällte Zinnsäure löst sich in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure, ebenso wie in Kalilauge, von welcher ein grosser Ueberschuss einen krystallinischen Niederschlag erzeugt (Hydrat I).

Bewahrt man dieses Hydrat in Wasser auf und prüft es von Neuem nach einigen Stunden oder einem Tage, je nach der Temperatur der Luft, so findet man es unlöslich in Salpetersäure, aber sowohl in Salzsäure als auch in Kalilauge noch löslich, der Niederschlag aber, den man durch überschüssiges festes Kali erhält, ist nicht krystallinisch (Hydrat II).

Nach fünf oder sechs Tagen ist es nicht nur unlöslich in Salpetersäure, sondern es wird auch aus der Lösung in kaustischem Kali durch diese Säure gefällt. Es ist selbst in stärkster Salzsäure unlöslich (Hydrat III).

Später zeigt die Säure schon zum Theil die Eigenschaften der Metazinnsäure (Hydrat IV). Die Hydrate I und III werden in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure bei Gegenwart von Chloralkalien löslich. Das Metazinnsäurehydrat ist unter diesen Umständen löslich und unterscheidet sich hierdurch von den andern. Durch diese Eigenschaft lässt sich auch nachweisen, dass die Hydrate II und III neue Körper und nicht etwa Gemenge von Zinnsäure mit Metazinnsäure sind, denn man braucht nur ein wenig der letzteren mit Zinnsäure zu mengen und das Gemisch in Kali zu lösen, um mit concentrirter Salzsäure einen Niederschlag zu erhalten oder besser noch mit Salpetersäure, nachdem man zuvor ein wenig Salzsäure zugesetzt hat; die Hydrate II und III geben unter denselben Umständen keinen Niederschlag.

Stellt man die Verbindungen der Säurehydrate mit Kali dar, so erhält man Salze, die auf dieselbe Menge Alkali die Verbindungen SnO_2HO in den Verhältnissen 1, 2, 3 und 5 enthalten, so dass man also zwischen die beiden bekannten Hydrate SnO_2HO und $Sn_5O_{10}5HO$ noch die zwei Verbindungen Sn_2O_42HO und Sn_3O_63HO einschalten muss.

Digitized by Google

Von Schiff und Tschermak ist eine Verbindung analysirt worden, der sie die Formel $Sn_6O_{12}SnO + 3HO$ oder $4HO$ gaben; ferner erhielten Weber und Rose durch Zusatz von Kali zu einer salzsauren Lösung von Metazinnsäure, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hatte, auf Zusatz von Alkohol eine Verbindung von der Formel $KOSn_7O_{14} + 3HO$. Es würden demnach 6 Hydrate der Zinnsäure anzunehmen sein, die eine den von Würtz angegebenen Kieselsäurehydraten analoge Reihe bilden:

Hydrate der Kieselsäure.

$$\left.\begin{matrix}Si\\H_4\end{matrix}\right\}O_4,\quad \left.\begin{matrix}Si_2\\H_8\end{matrix}\right\}O_8,\quad \left.\begin{matrix}Si_3\\H_{12}\end{matrix}\right\}O_{12},\quad \left.\begin{matrix}Si_4\\H_{16}\end{matrix}\right\}O_{16},\quad \left.\begin{matrix}Si_6\\H_{24}\end{matrix}\right\}O_{24}.$$

Hydrate der Zinnsäure.

$$\left.\begin{matrix}Sn\\H_4\end{matrix}\right\}O_4,\quad \left.\begin{matrix}Sn_2\\H_8\end{matrix}\right\}O_8,\quad \left.\begin{matrix}Sn_3\\H_{12}\end{matrix}\right\}O_{12},\quad \left.\begin{matrix}Sn_5\\H_{20}\end{matrix}\right\}O_{20},\quad \left.\begin{matrix}Sn_6\\H_{24}\end{matrix}\right\}O_{24},\quad \left.\begin{matrix}Sn_7\\H_{28}\end{matrix}\right\}O_{28}.$$

Schmilzt man Metazinnsäure mit kaustischem Kali oder behandelt sie mit Salzsäure, so erhält man gewöhnliche Zinnsäure. Wendet man dagegen concentrirte siedende Kalilauge an, so bilden sich intermediäre Stannate, die nach und nach sich ausscheiden, denn diese Salze werden in dem Maasse löslicher als das Molekül sich vereinfacht, und nur erst wenn die Lösung sehr concentrirt ist, erscheinen die Krystalle des zinnsauren Kali $KOSnO_2$.

Salzsäure wirkt auf dieselbe Weise. Kocht man Metazinnsäurehydrat etwa eine halbe Stunde lang mit Salzsäure, so erhält man zuerst einen Niederschlag aus einer Verbindung von Metazinnsäure mit Salzsäure bestehend. Man decantirt und leitet durch die klare Flüssigkeit trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung, wodurch sich ein Niederschlag bildet, der frei von Metazinnsäure ist und nur $Sn_3O_6 3HO$ enthält. Decantirt man von Neuem und dampft ein, so erhält man eine sehr zerfliessliche krystallinische Masse, die sich zum Theil in Aether löst, während der Rückstand aus einem Hydrat besteht, welches sich vollständig in sehr concentrirter Salzsäure löst, das aber in concentrirter Salpetersäure zum Theil unlöslich ist. Es ist diess ein Gemenge von krystallisirtem Zweifach-Chlorzinn und dem chlorwasserstoffsauren Hydrat $Sn_2O_4 2HO$.

Digitized by Google

Kaustisches Kali und Salzsäure wirken auf andere Weise auf diese Hydrate; sie lösen dieselben nur, ohne Verbindungen zu geben.

Nach Berzelius genügt ein Th. Kali, um 16 Th. Zinnsäure zu lösen, was nicht einmal dem Aequivalentverhältniss 1 : 10 entspricht, und Fehling fand, dass eine Lösung von Zinnsäure in verdünnter Salzsäure sich in Metazinnsäure umwandelt, als wenn sie in freiem Zustande wäre. Die Hydrate zeigen demnach sehr wenig Affinität weder für Basen noch für Säuren und es sind die Verbindungen, welche man erhält, nur wenig stabil.

So werden alle Kalisalze der Zinnsäuren durch die Kohlensäure der Luft und durch eine Lösung von neutralem schwefelsauren Natron, die unlöslichen auch durch Wasser zersetzt. Die salzsauren Verbindungen verlieren einen Theil ihrer Säure beim Liegen an der Luft, und werden vollständig durch Wasser zersetzt.

Leichter verbinden sich die Hydrate der Zinnsäuren mit Zinnoxydul und bilden damit salzartige beständigere Oxyde von verschiedenen Farben, z. B. gelbe, grüne, blaue u. s. w.

XXX.

Ein Beitrag zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper.

Von

Ernst Calberla.

Ueber die Anwendbarkeit des metallischen Kupfers unter gewissen Bedingungen, zur Reduction des bei Elementaranalysen stickstoffhaltiger Körper auftretenden Stickoxyds, besitzen wir durch die Arbeit von W. Thorp, Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2, Vol. 4, p. 359, Sept. 1866 oder Chem. Centralblatt 1867, p. 205 genügende Beweise. Die Anwendung von Kupfer hat aber bei Verbrennungen im Sauerstoffstrome den Nachtheil, dass es nach jeder Analyse oxydirt ist und von Neuem reducirt werden muss. Desshalb schlug Herr

Digitized by Google

Regierungsrath Prof. Stein an Stelle von Kupfer die Anwendung von Silber vor, was überdiess den Vortheil darbot, Chlor, bezüglich flüchtige Chlorverbindungen zurückzuhalten und zu diesem Zwecke schon seit einer Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium benutzt wird, und ich wurde von Demselben mit der speciellen Untersuchung beauftragt. Hierzu mussten zwei Reihen von Versuchen angestellt werden.

I. Ob glühendes Silber im Stande ist, Stickoxyd völlig in Stickoxydul, bezüglich Stickstoff und Sauerstoff zu zerlegen und bei welcher Temperatur diess am vollständigsten geschieht und

II. Ob glühendes Silber keinerlei Einwirkung auf darüber hinwegstreichende Kohlensäure ausübt.

I. In einen Gasapparat für Elementaranalysen brachte ich eine 80 Cm. lange, beiderseits offene Verbrennungsröhre und in den vorderen Theil derselben ca. 20 Cm. festgestopfte Silberspähne vom feinsten Tressensilber; dahinter war die Röhre ausgezogen und ganz wie bei Elementaranalysen durch ein Stück Kautschuckschlauch mit einem Will'schen Kugelapparat, der mit Wasser und Lakmustinctur gefüllt war, verbunden. Vor dem Silber befand sich ein Asbestpfropf und 10 Cm. davon entfernt stand ein Schiffchen mit salpetersaurem Bleioxyd, 30 Cm. davon befand sich ein Korkpfropf mit Glasröhre, an der der Schlauch eines Luftgasometers befestigt war. Es ist diess die specielle Anordnung, die ich bei allen Versuchen ganz gleichmässig angewendet habe, das salpetersaure Bleioxyd überdeckte ich mit etwas ausgeglühtem Sand, um eine zu heftige Entwickelung von Untersalpetersäure zu verhindern.

1) Ich brachte etwa 0,050 Grm. PbO,NO_5 auf das Schiffchen, erhitzte das Silber bis zur *dunklen Rothgluth* und liess einen langsamen Luftstrom durch die Röhre streichen [durch den Kugelapparat gingen per Sekunde 1—2 Blasen]. Ich erhitzte nun nach und nach das Schiffchen, bis nach $1^1/_2$ Stunden das ganze Bleisalz zersetzt war. Die Lakmustinctur war schwach geröthet, es war also etwas Säure, d. h. Stickoxyd, welches durch den Sauerstoff der durchgehenden Luft in Untersalpetersäure verwandelt worden war, die ihrerseits

Digitized by Google

durch Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt wird, übergegangen.

2) Die Verhältnisse waren ganz dieselben wie bei Versuch 1), auch wendete ich dieselbe Menge Substanz an, nur erhitzte ich diessmal das Silber zur *hellen Rothgluth*, nach $1^1/_2$ Stunde war das ganze Bleisalz zerlegt, aber die Lakmustinctur nicht geröthet; es war also alles Stickoxyd zerlegt. Ein 3. Versuch auf dieselbe Art angestellt, fiel ganz wie der 2. aus.

4) Ich brachte in den Kugelapparat 20 C.C. $^1/_5$ Normallauge, auf das Schiffchen 0,050 Grm. salpetersaures Bleioxyd mit Sand überdeckt, und liess die Verbrennung ganz wie bei Versuch 2 und 3 vor sich gehen. Nach Beendigung des Versuchs titrirte ich die $^1/_5$ Normallauge mit $^1/_5$ Normalsäure zurück und brauchte 18,88 C.C. $^1/_5$ SO_3, 1 C.C. Säure = 1,06 C.C. Lauge, also 18,88 C.C. $^1/_5$ Normalsäure = 20,01 C.C. $^1/_5$ Normallauge; es ist also kein Stickoxyd übergegangen. Dasselbe ergab ein

5) Versuch. 14,90 C.C. $^1/_5$ Normallauge war vorgelegt, 14 C.C. $^1/_5$ Normalsäure wurde zum Zurücktitriren gebraucht; diess giebt 14 C.C. $^1/_5$ Normalsäure = 14,84 C.C. $^1/_5$ Normallauge; auch hier hat eine vollständige Zersetzung des Stickoxyds stattgefunden.

Um diese Versuche nun mit einer Elementaranalyse zu verbinden, wurde eine Verbrennung von Pikrinsäure im Sauerstoffstrome vorgenommen.

6) Versuch. In die Verbrennungsröhre brachte ich zuerst die 20 Cm. lange Silberschicht, dann eine 30 Cm. lange Schicht von Kupferoxyd mit den nöthigen Asbestpfropfen und dicht davor das Schiffchen mit 0,248 Grm. trockner Pikrinsäure. Der Kugelapparat war mit 30,3 C.C. $^1/_5$ Normallauge gefüllt. Die Verbrennung wurde im schwachen Sauerstoffstrom vorgenommen, nach Vollendung derselben titrirte ich die Lauge mit $^1/_5$ Normalsäure zurück und brauchte 28,6 C.C. $^1/_5$ Normalsäure.

Das Verhältniss der Lauge zur Säure war ganz wie bei Versuch 4 und 5, es ist also 28,6 C.C. $^1/_5$ Normalsäure = 30,3 C.C. $^1/_5$ Normallauge. Es ergiebt sich auch aus diesem

Digitized by Google

Versuche, dass kein Stickoxyd oder Untersalpetersäure unzersetzt übergegangen ist.

II. Es war nun noch festzustellen, ob hellrothglühendes Silber nicht auf Kohlensäure reducirend einwirke. Ich stellte hierzu folgende Versuche an. In eine beiderseits offene Verbrennungsröhre brachte ich wieder die 20 Cm. lange Schicht festgestopfter Silberspähne und liess über das hellrothglühende Silber einen Strom von Kohlensäure streichen; das andere Ende der Röhre verband ich mit einer ungefähr 1 Meter langen etwas geneigten Absorptionsröhre, die unter eine graduirte Röhre mündete, beide waren ganz mit starker Kalilauge angefüllt. Der Strom der Kohlensäure wurde so regulirt, dass per Secunde 5—6 Gasblasen in die Absorptionsröhre eintraten.

1) Nach $8^1/_2$stündigem Durchleiten war 8,5 C.C. Gas unabsorbirt geblieben und

2) bei 9stündiger Operation blieb 8,8 C.C. Gas in der graduirten Röhre. Eine Untersuchung erwies es in beiden Fällen als Luft, ohne die geringste Spur von Kohlenoxyd.

Diese Luft war jedenfalls als Beimischung der Kohlensäure vorhanden, indem, wie verschiedene, direct zu diesem Zwecke angestellte Versuche gezeigt haben, es nicht möglich ist, aus Marmor und Salzsäure im Kleinen ganz luftfreie Kohlensäure zu erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Anwendung des Silbers an Stelle von Kupfer zu oben erwähntem Zwecke, nichts im Wege steht, da es in hellrothglühendem Zustande das Stickoxyd vollständig zerlegt und auf Kohlensäure nicht die geringste Einwirkung äussert.

Digitized by Google

XXXI.

Ueber die Bildung von Bernsteinsäure aus Chloräthyliden.

Von

Maxwell Simpson.

(Compt. rend. t. 65, p. 351.)

Vor einigen Jahren fand ich, dass das Bromäthylen bei successivem Behandeln mit Cyankalium und kaustischem Kali gewöhnliche Bernsteinsäure liefert. Später ersetzte Geuther das Bromäthylen durch Chloräthylen.

Um zu entscheiden, ob auch das Chloräthyliden bei derselben Behandlung Bernsteinsäure oder nur einen isomeren Körper giebt, habe ich nachstehende Versuche angestellt. Da die Constitution des Chloräthyliden von der des Chloräthylen verschieden ist, so musste ich das letztere Resultat erwarten. Durch folgende Formeln wird die Isomerie der beiden Chlorüre und die wahrscheinliche Constitution der neuen isomeren Säure, welche daraus entsteht, verdeutlicht.

CH_2Cl	CH_2Cy	$CH_2(C\Theta\Theta H)'$
$\vert$	$\vert$	$\vert$
$\underbrace{CH_2Cl}$	$\underbrace{CH_2Cy}$	$\underbrace{CH_2(C\Theta\Theta H)'}$
Chloräthylen	Cyanäthylen	Gewöhnliche Bernsteinsäure
CH_3	CH_3	CH_3
$\vert$	$\vert$	$\vert$
$\underbrace{CHCl_2}$	$\underbrace{CHCy_2}$	$\underbrace{CH(C\Theta\Theta H)_2}$
Chloräthyliden	Cyanäthyliden	Isomere Säure

Bei der Umwandelung des Aethylenchlorürs in gewöhnliche Bernsteinsäure nimmt die Gruppe $C\Theta\Theta H$ die Stelle von Cyan ein, bei der des Cyanäthylidens könnte man erwarten, dass das Cyan ebenfalls ersetzt und eine isomere Verbindung gebildet würde.

Zur Entscheidung der Frage stellte ich folgende Versuche an. Ich stellte ein Gemisch aus 1 Mol. gechlortem Chloräthyl, welches auch mit dem Chloräthyliden identisch ist, und 2 Mol. Cyankalium und sehr viel Alkohol dar, erwärmte diess in einem geschlossenen Kolben 27 Stunden lang auf 160 bis

Digitized by Google

180°. Hierauf wurde das Gefäss geöffnet und der Inhalt filtrirt. Die klare Flüssigkeit wurde mit festem Kali im Wasserbade so lange behandelt, als sich noch Ammoniak entwickelte. Nach dem Abdestilliren des Alkohol wurde zu dem Rückstand überschüssige Salpetersäure gefügt. Es wurde bei niederer Temperatur zur Trockne verdampft und die freie organische Säure in Alkohol gelöst. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde sie rein erhalten. Die Ausbeute an Säure war nicht beträchtlich; die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende Zahlen

		Ber.	Gef.
C_4	48	40,67	40,86
H_6	6	5,10	5,25
O_4	64	54,23	—
	118	100,00	

die mit denen der Bernsteinsäure übereinstimmen. Die Identität der erhaltenen Säure mit der Bernsteinsäure wurde übrigens durch folgende Eigenschaften dargethan. Sie schmilzt bei 179° und sublimirt bei höherer Temperatur in Nadeln. Die Dämpfe reizen zum Husten. Eisenchlorid bringt in ihren neutralen Lösungen einen starken Niederschlag hervor. Letztere Reaction trat sowohl vor als nach dem Behandeln mit Salpetersäure ein.

Die einzige Erklärung, welche man dieser Bildung der Bernsteinsäure geben könnte, ist die, dass das Chloräthyliden sich in höherer Temperatur bei Gegenwart von Cyankalium zum Theil in Chloräthylen umwandelt, indem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ersetzt wird.

$$\begin{array}{l} CH_2H \\ | \\ CHCl_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

Seitdem hat Wichelhaus die der Bernsteinsäure isomere Säure aus der Cyanpropionsäure dargestellt. Die Unterschiede zwischen der neuen Säure und der Bernsteinsäure sind sehr auffallend. Ihr Schmelzpunkt ist 40 Grad niedriger, auch giebt sie in neutralen Lösungen durch Eisenchlorid keinen Niederschlag.

Digitized by Google

XXXII.

Untersuchungen über Isomerie.

Von

A. Oppenheim.

(Compt. rend. t. 65, p. 354.)

Die Isomerie zwischen dem Allylchlorür und dem Monochlorpropylen, welche ich früher*) durch eine Differenz von 20° im Siedepunkte und ihr verschiedenes Verhalten gegen Natriumäthylat nachgewiesen habe, schien mir weiteren Untersuchungen werth.

Es sind 6 Reactionen bekannt, durch welche man einen Kohlenwasserstoff in einen Alkohol überführen kann. Man kann diess durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Brom, Wasserstoffsuperoxyd, unterchlorige Säure und Chloracetat erreichen. Ich habe die Einwirkung der beiden ersten Reagentien versucht.

I. Schwefelsäure wirkt auf Propylenchlorür auf sehr merkwürdige Weise ein, schon durch den ersten Tropfen derselben entwickeln sich reichliche Mengen von Salzsäure. Obgleich die Reaction in der Kälte vollständig ist, so erwärmt man doch das kaum gefärbte Gemisch gelinde, um die absorbirte Salzsäure zu entfernen.

Man sieht, dass das Chlorpropylen auf diese Weise sich in Chlorwasserstoffgas, welches entweicht und in den Kohlenwasserstoff C_3H_4 gespalten hat, welcher letzterer sich entweder mit 1 oder 2 Mol. Schwefelsäure verbunden hat. Wäre diese letzte Verbindung Allylschwefelsäure, so würde man durch Einwirkung von Wasser auf diese Säure einen Allylpseudoalkohol erhalten können, auf dieselbe Weise wie die Verbindung des Propylens mit Schwefelsäure den Propylpseudoalkohol giebt.

Die Reaction ist jedoch eine andere. Die Mischung dieser gepaarten Säure mit concentrirter Schwefelsäure gab, nachdem sie mit dem 8fachen Volumen Wasser verdünnt und destillirt

*) Dies. Journ. 98, 499.

Digitized by Google

worden war, eine Flüssigkeit, die nach dem Sättigen mit kohlensaurem Kali obenaufschwimmendes Aceton gab. Der Siedepunkt desselben war 56—58°, es hatte den charakteristischen Geruch des Acetons und die Fähigkeit sich mit Natronbisulfit zu verbinden. Um ganz sicher zu sein, dass es Aceton und nicht etwa Allylalkohol war, wurde es mit feuchtem Silberoxyd behandelt, wobei sich ameisensaures Silberoxyd bildete.

Das Chloramyl, das Chlorhydrür des Glykol und das Chlorbenzol wirken ebenso auf Schwefelsäure. Diese Chlorüre verhalten sich also wie Alkohole, deren Hydroxyl HO mit 1 At. H der Schwefelsäure Wasser bildet, während die beiden Reste sich zu gepaarten Säuren verbinden. Die Allgemeinheit dieser Reaction kann sehr wichtig werden; man sieht leicht ein, dass durch dieselbe es gelingen wird, die Homologen des Chlorpropylen in dem Aceton analoge Körper umzuwandeln, deren Natur uns über die Constitution der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} Aufschluss geben wird.

Das Chlorallyl verhält sich gegen Schwefelsäure ganz anders, letztere verkohlt einen kleinen Theil und verbindet sich mit der Hauptmasse. Das im Wasserbade vor Zusatz des Wassers destillirte Product liefert eine kleine Quantität eines zwischen 93—96° siedenden Chlorürs, welcher Siedepunkt dem Propylenchlorür $C_3H_6Cl_2$ entspricht. Auch die Analyse gab die Zusammensetzung des Propylenchlorürs. Ein Theil des Chlorallyls hatte sich also mit der durch Zersetzung eines andern Theils frei gewordenen Salzsäure verbunden.

Das Bromäthylen verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure nicht etwa zu Aethylenbromür, sondern zu Bromäthyliden (gebromtes Bromäthyl). Diese mir von Reboul mündlich mitgetheilte Thatsache, verglichen mit den soeben beschriebenen, zeigt eine neue Verschiedenheit zwischen den gechlorten Kohlenwasserstoffen $C_nH_{2n-1}Cl$ und ihren Isomeren aus der Allylreihe.

Destillirt man das oben erwähnte Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorallyl mit dem 8fachen Volumen Wasser, so erhält man ein lösliches Product, das man durch Zusatz von kohlensaurem Kali abscheidet. Es siedet zwischen 126—128° und ist chlorhaltig. Die Analyse führte zu der

Digitized by Google

Formel des gechlorten Alkohol C_3H_7ClO, welche auch die des Chlorhydrins des Propylglykols ist. Siedepunkt und Eigenschaften beweisen, dass es mit dieser Verbindung identisch ist, die nach Oser bei 127° siedet. Festes Kali wandelt diesen Körper in Propylenoxyd um, welches bei 35° siedend alle Eigenschaften des gewöhnlichen Propylenoxyds zeigte. So fällte es z. B. in der Wärme aus einer Chlormagnesiumlösung die Magnesia.

Die oben beschriebene Synthese entscheidet für die zweite von den beiden möglichen Formeln des Propylenchlorhydrins ($CH_3 - CHCl - CH_2HO$) und ($CH_3 - CH.HO - CH_2Cl$).

Denn wie auch die Constitution des Chlorallyls sei, das Chlor desselben ist nothwendigerweise mit 1 At. des äusseren Kohlenstoffs und nicht mit dem aus der Mitte verbunden.

II. Da Salzsäure sich direct mit Chlorallyl zu Propylenchlorür verbindet, so hat man geglaubt, dass Jodwasserstoffsäure mit diesem Körper das Chlorojodür des Propylens bilde welches von Simpson beschrieben worden ist. Diess erwartete Resultat wird jedoch verhindert durch die bekannte Reaction überschüssiger Jodwasserstoffsäure, welche in dem gebildeten Jodür für Jod Wasserstoff substituirt. Bringt man Chlorallyl mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zusammen, so erhitzt sich das Gemisch unter Freiwerden von Jod und Chlorwasserstoff und Bildung von Isopropyljodür. Letzteres wurde an seinem Siedepunkt (88—92°) und durch die Analyse erkannt. Diese Reaction, welche analog der von Simpson beschriebenen von Jodwasserstoffsäure auf Jodallyl ist, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_3H_5Cl + 3HJ = C_3H_7J + J_2 + HCl.$$

Das Chlorpropylen verbindet sich leicht mit concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure; man braucht nur beide Körper in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden lang auf 100° zu erwärmen. Das Product ist ein schweres, schwach gefärbtes Oel, was sich bei der Destillation selbst im luftleeren Raume zersetzt. Unter 1 Cm. Druck geht es bei 110—150° über. Die zwischen 110 und 130° gesammelte Portion gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_3H_5ClHJ entsprachen.

Digitized by Google

In der Hoffnung ein Chloracetat zu erhalten, wurde es mit 1 Aeq. essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung erwärmt; das Product war jedoch jodhaltig. Dasselbe Resultat wurde mit essigsaurem Silberoxyd erhalten; der Rückstand hierbei enthielt Jod- und Chlorsilber. Das Chlor des Propylenchlorürs, welches sich durch Silbersalze nicht entfernen lässt, tritt aber heraus, wenn das an Jodwasserstoffsäure gebundene Chlorür mit Silbersalzen oder Kali behandelt wird.

Da das durch Einwirkung von 2 Aeq. essigsaurem Silberoxyd erhaltene Product sich nicht zur Analyse tauglich erwies, so wurde die Wirkung von 2 Aeq. benzoësaurem Silberoxyd auf das Jodchlorür versucht. Auf diese Weise hoffte ich einen krystallisirten Körper zu erhalten, dessen Form mit dem von Mayer beschriebenen Propylenbenzoat verglichen werden kann. Diess Resultat wurde erzielt; die Einwirkung war bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig. Die ätherische Lösung gab beim Verdunsten schöne farblose Krystalle. Sie unterscheiden sich durch das Ansehen sehr wesentlich vom Propylenbibenzoat, dessen procentische Zusammensetzung sie besitzen. Das Propylenbenzoat krystallisirt in geraden rectangulären Prismen, während die ihm isomere Verbindung in schiefen rectangulären Octaëdern krystallisirt. Durch Wasser werden sie in Benzoësäure und einen löslichen Körper zerlegt, der dem Aceton ähnlich riecht. Die Beziehungen der benzoësauren Verbindung zu dem Aceton werden aufgeklärt durch die Untersuchung des Chlorojodürs, welches zu seiner Bildung dient. Erwärmt man das Chlorojodür mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man daraus Aceton. Das Chlor sowohl als das Jod sind also mit dem Kohlenstoffatom der Mitte verbunden und die angeführten Reactionen gehen nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$(CH_3 - CCl - CH_2) + HJ = (CH_3 - CClJ - CH_3),$$
$$(CH_3 - CClJ - CH_3 + Ag_2O = (CH_3 - CO - CH_3) \text{ Aceton.}$$

In dem Benzoat sind Chlor und Jod durch 2 Mol. des Benzoësäurerestes $C_7H_5O_2$ vertreten. Es kann dieser Körper also als Verbindung von Aceton mit Benzoësäureanhydrid angesehen werden, analog der von Geuther entdeckten Verbindung von Aldehyd mit Essigsäureanhydrid.

Digitized by Google

Das oben beschriebene Jodochlorür ist natürlich von dem Chlorjodpropylen verschieden, welches Simpson durch Einwirkung von Chlorjod auf Propylen erhalten hat. Diese Verbindung muss mit Silbersalzen die Glykoläther und mit feuchtem Silberoxyd Propylenoxyd oder Propylenglykol geben. Nach einer mündlichen Mittheilung Simpson's ist durch Einwirkung von Silberoxyd auf Chlorjodäthylen das gewöhnliche Glykol entstanden.

Das von mir soeben beschriebene Chlorojodür hat bei 0° das spec. Gew. 1,824; das von Simpson die Dichte 1,932. Ersteres entspricht dem Methylchloracetol von Friedel, was sich bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aceton bildet. Nach der von diesem Chemiker eingeführten Nomenclatur müsste man es als Methyljodochloracetol und die entsprechende benzoësaure Verbindung als Methylbenzacetol bezeichnen.

Die Einwirkung des Methyljodochloracetols auf Silberoxyd entspricht der von Pfaundler beschriebenen Thatsache, dass sich nämlich bromirtes Bromäthylen durch Einwirkung von essigsaurem Kali in Aldehyd umwandelt.

XXXIII.

Ueber die Polymeren des Valerylen.

Von

E. Reboul.

(Compt. rend. t. **64**, p. 419.)

Der Valerylen wird von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen stark angegriffen. Die Erhitzung ist so stark, dass man den Kohlenwasserstoff nur nach und nach zusetzen darf und nach jedem Zusatz die Mischung abkühlen lassen muss. Die ersten Portionen scheinen sich aufzulösen, aber bald zeigt sich eine ölige Schicht, die obenauf schwimmt und dunkelviolettroth gefärbt ist. Auch die Säure wird gefärbt, aber weniger stark. Man hebt ab, wäscht mit Wasser und dann mit einer Lösung von Kali oder kohlensaurem Kali, wobei die Farbe fast gänzlich verschwindet und ein gelb gefärbtes Oel

Digitized by Google

zurückbleibt. Die verdünnte Schwefelsäure, von der man das Oel entfernt hat, liefert nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt eine unbedeutende Menge eines sehr hygroskopischen Barytsalzes.

Unterwirft man das Oel der fractionirten Destillation, so erhält man

1) Eine sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, bei 175 bis 177° siedet und einen starken angenehmen Geruch besitzt, der zugleich an Pfeffermünz- und Terpentinöl erinnert. Die Analyse dieser in Wasser unlöslichen Flüssigkeit gab Zahlen, die mit der Formel $2C_5H_8,H_2O$ übereinstimmen.

Es ist diess demnach ein Hydrat des Divalerylen, das sich mit dem Hydrat des Diamylen vergleichen lässt und welches wahrscheinlich den Aether des ersten Hydrats des Valerylen oder den Valerylenpseudalkohol darstellt, dessen Existenz ich früher nachgewiesen habe.

2) Eine gelbliche ölige Flüssigkeit, die bei 265—275° überdestillirt, die unlöslich in Wasser und bei 15° 0,862 spec. Gew. zeigt. Ihr Geruch ist der des Terpentinöls, mit dem sie isomer ist, wie das Valerylen. Obgleich ihre Dampfdichte nicht bestimmt wurde, glaube ich sie doch des Siedepunkts wegen für das Trivalerylen $(C_5H_8)_3 = C_{15}H_{24}$ ansehen zu müssen. Das Triamylen $(C_5H_{10})_3$ siedet bei 247°.

Unterwirft man weiter die Flüssigkeit, die über 275° siedet, der Destillation, so zeigt sich bei höherer Temperatur der Siedepunkt constant, während gleichzeitig eine ölige Flüssigkeit überdestillirt. Unterbricht man bei 350° die Destillation, so bleibt in der Retorte ein Rückstand, der beim Abkühlen sich in eine durchscheinende braungelbe feste Masse verwandelt, die aus einem Gemenge stärker verdichteter Valerylene besteht.

Schwefelsäure, die man mit dem Drittel ihres Volumens Wasser verdünnt hat, wirkt wie concentrirte Säure. Bei stärker verdünnter Säure (bis mit gleichem Volumen Wasser verdünnt) tritt die Erhitzung des Gemisches erst nach einiger Zeit ein. In dem Maasse, als man die Säure verdünnt anwendet, erhält man ein an Aether $2C_5H_8,H_2O$ und Trivalerylen

Digitized by Google

$(C_5H_8)_3$ reicheres Product, der weniger von den verdichteten polymeren Körpern enthält. Wie auch die Säure verdünnt sein mag, es bildet sich hierbei weder Hydrat des Valerylen noch des Divalerylen.

Zinkchlorür giebt mit Valerylen auf 160 — 180° erhitzt dieselben polymeren Körper wie Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen bildet sich also weder Valerylenschwefelsäure, analog der von Berthelot erhaltenen Acetylenschwefelsäure, noch das dem Acetylalkohol Berthelot's entsprechende Valerylenhydrat.

XXXIV.

Ueber die Synthese des Methyl-Allyls

giebt A. Würtz folgende Notiz (Compt. rend. t. **64**, p. 1088). Der Verf. zeigte bekanntlich vor einigen Jahren, dass bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl sich Jodzink und verschiedene Kohlenwasserstoffe bilden, von welchen er hauptsächlich das Aethylallyl $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} = C_5H_{10}$ isolirt und untersucht hat. Diess letztere ist, wie Vf. fand, mit dem Amylen isomer. Neuerdings wurden von dem Vf. folgende Versuche angestellt. Es wurde Zinkäthyl mit Brompropylen im Wasserbade erwärmt. Ein Absatz von Jodzink fand in diesem Falle nicht statt, die Reaction ist, wenn sie überhaupt stattfindet, nur eine sehr langsame. Beim Erwärmen von Bromäthylen mit Zinkäthyl trat auch die erwartete Reaction die Substitution von 2 Atom Brom durch 2 Aethylgruppen nicht ein, obgleich durch eine ähnliche Methode Friedel und Ladenburg aus dem Methylchloracetol durch Zinkäthyl ein Product erhalten haben, in welchem die 2 Atome Chlor durch zwei Gruppen C_2H_5 ersetzt waren.

Auch Zinkmethyl wirkt auf Jodallyl weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° ein. Dagegen findet eine lebhafte Reaction statt, wenn man in das Gemisch einige Stückchen Natrium legt und auf 120° erwärmt. Das in zugeschmolzenen Röhren erhitzte Gemisch war fest geworden und

Digitized by Google

hatte sich in einigen geschwärzt, nur in einer war es ungefärbt geblieben. Diese wurde nach starkem Abkühlen geöffnet. Ihr Inhalt gab bei gelinder Hitze einen sehr flüchtigen Kohlenwasserstoff, der an Jodwasserstoffsäure gebunden wurde. Diese letztere Verbindung, die bei etwa 115° überging, gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_4H_8,H_3 entsprachen. Obgleich die Ausbeute nur sehr gering war, so zeigte sich doch, dass bei Einwirkung von Jodallyl auf Natriummethyl ein mit dem Butylen identischer oder isomerer Kohlenwasserstoff gebildet wird.

Eine grössere Ausbeute von diesem Kohlenwasserstoff wird erhalten, wenn man nach der vom Vf. seit längerer Zeit zur Synthese der Kohlenwasserstoffe angewendeten Methode verfährt, nämlich ein Gemenge vom Natrium mit den jodwasserstoffsauren Aethern erhitzt. So erhielt der Vf. beim Erhitzen von Natrium mit Jodmethyl und Jodallyl, die in dem zweifachen Volumen wasserfreien Aether gelöst waren, ein Methylallyl, was genau die Zusammensetzung des Butylen besass. Die Bromverbindung desselben, $C_4H_8Br_2$, ist eine leicht bewegliche, die Augen stark angreifende farblose Flüssigkeit von 1,8299 spec. Gew. bei 0°. Sie siedet zwischen 156 und 159°.

Erwärmt man die Bromverbindung mit Natrium in geschlossenen Röhren auf 100°, so wird sie rasch zersetzt, indem sich eine weisse trockne Masse bildet. Beim Oeffnen der auf — 12° abgekühlten Röhren entweichen Gase, die sich in stark abgekühlten Röhren zu einer Flüssigkeit verdichten lassen, welche ungefähr zwischen — 4 und + 8° destillirt. Die Flüssigkeit verbindet sich leicht mit Jodwasserstoffsäure zu einer zwischen 116—118° siedenden Verbindung, welche genau die Zusammensetzung des Jodwasserstoffbutylen besitzt. Das spec. Gew. derselben ist bei 0° 1,643. De Luynes hat für das Jodhydrat des Butylen das spec. Gew. 1,632 bei 0° und den Siedepunkt 118° angegeben.

Der Kohlenwasserstoff, der durch Zusammentreten des Methyls und Allyls entsteht

$$\left.\begin{matrix}CH_3J\\C_3H_5J\end{matrix}\right\} + Na_2 = 2NaJ + \left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_5\end{matrix}\right.$$

bildet also mit Brom- und Jodwasserstoffsäure Verbindungen,

Digitized by Google

welche die Siedepunkte des Brombutylen und Jodwasserstoffbutylen besitzen. Aus diesen Thatsachen lässt sich aber keineswegs schliessen, dass das Methylallyl identisch mit dem Butylen des Butylalkohols ist, dagegen spricht die Thatsache, dass der Kohlenwasserstoff, welcher durch Einwirkung des Natrium auf die Bromverbindung entsteht, bei einer viel niedrigeren Temperatur als das Butylen siedet. Durch Versuche mit dem ersten aus Butylalkohol dargestellten Brombutylen hofft der Vf. diese Frage aufzuklären.

XXXV.

Untersuchung des Chlorkalks.

Von

J. Kolb.

(Compt. rend. t. **65**, p. 530.)

Ueber die Constitution des Chlorkalks und der analogen Verbindungen herrschen verschiedene Ansichten. Man betrachtet denselben als Chlorür des Oxydes (CaO)Cl, als Calciumbioxyd $Ca\begin{cases}O\\O\end{cases}$, in welchem für ein Aeq. auf O 1 Aeq. Cl eingetreten ist, $Ca\begin{cases}O\\Cl\end{cases}$, als eine Wasserstoffsuperoxydverbindung $CaO,HO + Cl = CaCl + HO_2$ oder endlich als eine Ozonverbindung $CaO,Cl = CaCl + O$. Die Versuche von Balard und Gay-Lussac haben zu der Formel $2CaO,Cl = CaOClO + CaCl$ geführt.

Alle diese Anschauungen stimmen darin überein, dass die bleichende Verbindung auf Zusatz der schwächsten Säuren Chlor entwickelt.

Das Verfahren, dessen ich mich bei der Analyse des Chlorkalks bediente, war folgendes:

In reinem Chlorkalk lässt sich das Chlor sehr genau durch die chlorometrische Methode von Gay-Lussac bestimmen, oder man bestimmt es, nachdem durch Ammoniak der unterchlorigsaure Kalk in Chlorcalcium umgewandelt worden ist als Chlorsilber $NH_3 + 3CaO,Cl = 3CaCl + 3HO + N$. Beide

Digitized by Google

Methoden geben bei reinem Chlorkalk gut übereinstimmende Resultate, enthält er jedoch Chlorcalcium, also inactives Chlor, so wird dieses letztere nicht durch die chlorometrischen Methoden angezeigt, wohl aber durch Silberlösung. Die Differenz beider Bestimmungen giebt das inactive Chlor.

Der chlorsaure Kalk kann hierbei nicht durch die gewöhnliche Verfahrungsweise bestimmt werden; es ist mir jedoch gelungen, auf eine von Fordos und Gelis angegebene Reaction eine brauchbare Methode zur Lösung derselben zu gründen.

Nascirender Wasserstoff zersetzt die Chlorsäure, man braucht also nur, nachdem der Chlorkalk durch Ammoniak in Chlorcalcium übergeführt worden ist, die verdünnte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Zink zu behandeln, um alles chlorsaure Salz in Chlorcalcium überzuführen und dann dieses zu bestimmen.

Der reichste Chlorkalk, den ich erhalten konnte, zeigte 123 chlorometrische Grade und entspricht genau der Formel

$$2Cl,3(CaO,HO) \text{ oder } 2(CaO,HO,Cl) + CaO,HO.$$

Hat sich dieser Körper einmal gebildet, so kann man davon weder das Wasser noch die Verbindung CaO,HO entfernen. Letztere nimmt kein Chlor mehr auf.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt überschüssiges Chlor nicht auf Chlorkalk ein, es entsteht keineswegs chlorsaures Salz. Durch Wasser wird trockener Chlorkalk nach folgender Gleichung zersetzt:

$$Aq. + 2Cl,3CaO,HO = CaO,HO \text{ (als Niederschlag)} + 2CaO,Cl \text{ (in Lösung)} + Aq.$$

Die wahre Constitution des gelösten Chlorkalks ist wohl die von Balard angegebene: $2CaO,Cl = CaO,ClO + CaCl$.

In der That geben die nach den oben angegebenen zwei Methoden ausgeführten Analysen einer verdünnten reinen Chlorkalklösung vollständige Uebereinstimmung. Auch müsste eine solche existiren, wenn der Chlorkalk nur Verbindung von Chlor mit Kalk (CaO)Cl wäre und wenn man statt der verdünnten Lösung eine concentrirte anwendete. Wenn im anderen Falle der Chlorkalk ein Gemenge von unterchlorigsaurem Salz und Chlorcalcium wäre, so müsste sich jede dieser Ver-

Digitized by Google

bindungen nach ihrem Löslichkeitsverhältniss in Wasser lösen, die beiden Methoden der Chlorbestimmung müssten also verschiedene Resultate geben. Und wirklich enthält eine concentrirte wässerige Lösung von Chlorkalk einen beträchtlichen Ueberschuss von Chlorcalcium.

Es ist aber nicht nöthig anzunehmen, dass der trockene Chlorkalk dieselbe Zusammensetzung, $CaOClO + CaCl$, wie der in Lösung besitze. Es ist leicht möglich, dass der erstere als eine Verbindung von Chlor mit Kalk angesehen werden muss, die sich nur durch Wasser zersetzt. Auch scheint die verschiedene Einwirkung der Kohlensäure auf trockenen und flüssigen Chlorkalk, wie wir weiter sehen werden, eine solche Annahme zu rechtfertigen.

Chlor wirkt in der Kälte nicht auf trockenen Chlorkalk, dagegen auf flüssigen nach folgender Gleichung ein:

$$(CaO,ClO + CaCl) + 2Cl = 2CaCl + 2ClO.$$

Die freie unterchlorige Säure löst sich hierbei in der Flüssigkeit. Auf diese Weise kann man sich sehr leicht unterchlorige Säure darstellen.

Beim Erhitzen verwandelt sich der trockene Chlorkalk nach folgender Gleichung in chlorsaures Salz:

$$6CaO,Cl = 5CaCl + CaO,ClO_5.$$

Diese Reaction bedarf nicht einmal der Erwärmung, letztere beschleunigt nur den Process. Die Umbildung eines Moleküls pflanzt sich nach und nach durch die ganze Masse fort. Hierbei wird der trockene Chlorkalk teigig, giebt Wasser ab, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$6CaO,HO,Cl = CaO,ClO_5 + 5Ca,Cl,HO + HO.$$

Dagegen ist der Chlorkalk in Lösung viel weniger durch Hitze zu verändern, man kann ihn mehrere Stunden kochen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Licht wirkt nicht bemerkbar auf trockenen Chlorkalk ein, dagegen wird flüssiger Chlorkalk leicht in chlorigsaures Salz, wahrscheinlich nach folgender Gleichung umgewandelt:

$$2(CaO,ClO + CaCl) = CaOClO_3 + 3CaCl.$$

Es muss demnach beim Bleichen der Zeuge die Bestrahlung einen ganz besondern Einfluss haben.

Digitized by Google

Man nimmt an, dass die schwächsten Säuren aus dem Chlorkalk Chlor austreiben, z. B.

$2CO_2 + CaOClO + CaCl$; $CO_2 + CaOClO = ClO + CaOCO_2$;

$CO_2 + CaCl + ClO + CaOCO_2 = 2CaOCO_2 + 2Cl$.

Man setzt hierbei voraus, dass CaCl sich durch ClO in CaO und Cl zersetzt. Dass diese Hypothese irrig, ist durch die von Williamson angegebene Methode der Bereitung von ClO nachgewiesen. Es gründet sich diese auf folgende Reaction:

$$CaOCO_2 + 2Cl + Aq = CO_2 + CaCl + ClO + Aq.$$

Einen zweiten Beweis giebt die Reaction, die ich zwischen flüssigem Chlorkalk und Chlor erhielt:

$$CaOClO + CaCl + 2Cl + Aq = 2CaCl + 2ClO + Aq.$$

Die Versuche, die ich über die Wirkung der Säuren auf flüssigen Chlorkalk angestellt habe, sind in Folgendem zusammengefasst:

1) Alle Säuren treiben aus dem flüssigen Chlorkalk unterchlorige Säure aus.

2) Ihre Wirkung endigt hierbei, wenn die in Freiheit gesetzte unterchlorige Säure nicht Salzsäure oder eine andere oxydable Säure vorfindet.

3) Trifft unterchlorige Säure mit Salzsäure oder einer oxydablen Säure zusammen, so entwickelt sich Chlor.

4) Unterchlorige Säure wirkt unter allen Umständen nicht auf Chlorcalcium ein.

Trockene Kohlensäure und trockener Chlorkalk geben

$$2(CaOCl) + 2CO_2 = 2CaOCO_2 + 2Cl.$$

Dagegen giebt Chlorkalk an feuchter Luft ebenso wie der flüssige Chlorkalk nur unterchlorige Säure:

$$(CaO,CO_2 + CaCl) + 2CO_2 = CO_2 + CaCl + CaOCO_2 + ClO.$$

Oxydable Salze werden durch Chlorkalk oxydirt während Chlorcalcium sich bildet, z. B.:

$$CaS + 2(CaOClO + CaCl) = CaOSO_3 + 4CaCl.$$

Die Gespinnstfasern können mittelst Chlorkalk durch eine analoge Reaction ohne Beihülfe von Säure gebleicht werden. Der Chlorkalk oxydirt die harzigen Substanzen und wird zu Chlorcalcium. Diese Operation gelingt vollkommen in geschlossenen Gefässen ohne Luftzutritt und ohne Gasentwickelung.

Digitized by Google

XXXVI.

Ueber die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids.

Von

W. A. Hofmann.

(Monatsber. d. Berl. Akad. März 1868.)

Dieser merkwürdige Körper ist zuerst von Scheele beobachtet und von Berthollet untersucht worden; allein wir verdanken eine nähere Kenntniss desselben fast ausschliesslich den Versuchen von Thenard, der bald nach der Entdeckung des Wasserstoffhyperoxyds auch das Wasserstoffhypersulfid einer eingehenden Prüfung unterworfen hat*). Die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids ist gleichwohl zweifelhaft geblieben. Thenard hebt hervor, dass er in den von ihm untersuchten Präparaten wechselnde Mengen, allein stets mehr Schwefel gefunden habe, als eine dem Wasserstoffhyperoxyd entsprechende Schwefelverbindung enthalten würde**).

Wenn daher gleichwohl verschiedene neuere Autoren die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids durch die Formel H_2S_2 mit oder ohne Fragezeichen ausgedrückt haben, so sind sie von dem Boden der Erfahrung abgewichen.

Die Aufmerksamkeit der Chemiker hat sich neuerdings dem Wasserstoffhypersulfide unter ganz eigenthümlichen Bedingungen wieder zugelenkt. Unter den technisch-chemischen Bestrebungen, deren Kenntniss in grösseren Kreisen zunächst durch die Pariser Weltausstellung vermittelt worden ist, dürfte kaum irgend welche ein ähnliches Interesse erregt haben, als die in den verschiedensten Formen auftretenden Versuche, den in den Bergen von Sodarückständen begraben liegenden Schwefel zu neuem industriellen Leben zu erwecken. Die Chemiker haben zumal die Processe bewundert, durch welche

*) Ann. de Chim. et de Phys. 47, 79.

**) Thenard führt an, dass alle seine Analysen mehr als 4 Atome Schwefel auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff ergeben hätten.

Digitized by Google

Herr Schaffner einerseits und andererseits die Herren P. W. Hofmann und P. Buquet diese Aufgabe zu lösen versucht haben. In gewissen Phasen der hier in Betracht kommenden Reactionen bilden sich oft sehr grosse Mengen von Wasserstoffhypersulfid, und der Verfasser dieser Note hat noch neuerdings bei einem Besuche der chemischen Fabrik von Dieuze, wo der Schwefel in grossartigem Massstabe regenerirt wird, viele Kilogramme dieser merkwürdigen Schwefelverbindung in Händen gehabt.

Unter diesen Umständen war es ihm von Interesse, dass er dem Zufalle die Entdeckung einer Verbindung verdankt, deren Untersuchung einige Anhaltspunkte für die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids zu liefern scheint.

Vermischt man eine kalte gesättigte Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, welche freien Schwefel enthält, so sieht man schon nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit glänzende Krystallflitter erscheinen, und nach zwölf Stunden sind die Wände des Gefässes mit schönen, oft centimeterlangen Nadeln von oranienrother Farbe bedeckt, welche man nach dem Abgiessen der Mutterlauge nur mit kaltem Alkohol abzuspülen braucht, um sie im Zustande völliger Reinheit zu besitzen. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich; ich habe in der That bis jetzt kein Lösungsmittel gefunden, aus welchem sie sich umkrystallisiren liessen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2361 Grm. der rothen Krystalle, im luftleeren Raum getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,5029 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

II. 0,6582 Grm. der vacuum-trockenen Krystalle, mit chromsaurem Kalium und Quecksilberoxyd verbrannt, gaben 1,0819 Grm. schwefelsaures Baryum.

III. 0,3755 Grm. Substanz gaben 0,6173 Grm. schwefelsaures Baryum.

Mit Zugrundelegung der bekannten Formel des Strychnins führen diese Zahlen zu dem Ausdrucke:

$$C_{21}H_{24}N_2O_2S_3 = C_{21}H_{22}N_2O_2,H_2S_3$$

Digitized by Google

		Theorie	Versuch		
			I.	II.	III.
C_{22}	252	58,33	58,09	—	—
H_{24}	24	5,56	5,41	—	—
N_2	28	6,46	—	—	—
O_2	32	7,43	—	—	—
S_3	96	22,22	—	22,53	22,55
	432	100,00			

Die Krystalle sind demnach eine Verbindung von 1 Mol. Strychnin mit 1 Mol. eines Wasserstoffhypersulfids von der Zusammensetzung

$$H_2S_3.$$

In der That spaltet sich die Verbindung in diesem Sinne. Uebergiesst man die rothen Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, so entfärben sie sich, und auf Zusatz von wenig Wasser scheiden sich farblose durchsichtige Oeltropfen von Wasserstoffhypersulfid aus, während die Lösung schwefelsaures Strychnin enthält. Die Oeltropfen halten sich längere Zeit unverändert, zerfallen aber schliesslich in Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Die Untersuchung der scharfdefinirten Strychninverbindung, welche sich ohne alle Zersetzung Monate lang aufbewahren lässt, dürfte die Existenz eines Wasserstoffhypersulfids

$$H_2S_3,$$

also eines Wasserstoffsesquisulfids ausser Zweifel stellen; es soll damit aber keineswegs behauptet werden, dass es nicht auch noch Hypersulfide des Wasserstoffs von anderer Zusammensetzung gäbe.

Die Bildung der beschriebenen Strychninverbindung, welche ich häufig mit demselben Erfolge dargestellt habe, musste Veranlassung geben, andere Alkaloide in derselben Richtung zu untersuchen. Chinin, Cinchonin, Brucin und mehrere andere Substanzen ähnlicher Art wurden in ganz gleicher Weise mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung behandelt, allein in keinem Falle liessen sich ähnliche Erscheinungen beobachten, wie beim Strychnin.

Die Verbindung des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid ist durch ihre Unlöslichkeit ausgezeichnet. Aus einer alkoholischen Lösung, welche 2,03 Grm. Strychnin enthielt,

Digitized by Google

wurden auf Zusatz von alkoholischem Schwefelammonium nach zwölfstündigem Stehen 2,287 Grm. der rothen Krystalle erhalten, d. h. 87,2 p.C. der theoretischen Menge. Es wäre zu untersuchen, ob sich die Eigenschaft des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid eine so unlösliche Verbindung zu bilden, für die Darstellung des Alkaloids und unter Umständen selbst für die Auffindung und Abscheidung desselben aus Gemengen verwerthen liesse.

XXXVII.

Notizen.

1) Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern.

Die auf F. Schulze's Verfahren beruhende Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak hat E. Chapman dahin modificirt, dass er statt Zink (wie Schulze) Aluminium anwendet (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 172, Mai 1868).

Das Ammoniak wird entweder durch Titriren oder mit Nessler's Reagens bestimmt, und zu diesem Zweck ist es gut, so ungefähr den Gehalt des Wassers an Ammoniak vor der Ausführung zu wissen. Man verfährt so:

Eine gewisse C.C.zahl des Wassers wird in einer Retorte mit 50—70 C.C. Natronlösung (100 Grm. im Liter) vermischt und davon 100 CC. Wasser abdestillirt, welches auf Ammoniak geprüft wird. Ist letzteres abwesend, so giebt man in die Retorte Aluminiumblech, stellt den Hals etwas aufwärts und fügt in ihn ein schmales Rohr (I), welches mit Salzsäure befeuchtete Bimsteinstücken enthält und hinter dieses ein Rohr (II), welches mit Schwefelsäure befeuchtete Stücke enthält. Letzteres dient, um die Luft mit ihrem Ammoniakgehalt abzuhalten.

Die Retorte bleibt so über Nacht stehen. Nachher spült man den Inhalt von Rohr (I) in die Retorte, legt einen Kühler vor und destillirt etwa den halben Inhalt ab, indem man das Ableitungsrohr in 70—80 C.C. reines Wasser untertaucht. Je nach der Menge des übergegangenen Ammoniaks verbraucht man entweder das ganze Destillat oder einen Bruchtheil des-

Digitized by Google

selben zur Prüfung mit Nessler's Reagens. Wenn die Menge Salpetersäure über 0,0005 Grm. beträgt, so ist das Resultat bis auf 5 p.C. sicher, sonst weniger genau.

---

2) Verhalten der wasserfreien Essigsäure gegen einige Hydrüre.

Ueber diesen Gegenstand hat W. Perkin Versuche mit folgendem Resultat angestellt. (Journ. Chem. Soc. [2] 5, p. 586, Decbr. 1867.)

Erhitzt man ein Gemenge von wasserfreier Essigsäure und *Salicylhydrür* bis 150° C. Stunden lang und digerirt dann mit verdünnter Kalilauge, so erstarrt die Flüssigkeit. Krystallisirt man die abgepresste feste Masse mehrmals aus Alkohol, so erhält man grosse dicke durchsichtige Tafeln von 103 bis 104° C. Schmelzpunkt und der Zusammensetzung $\mathrm{C_{11}H_{12}O_5} = \mathrm{C_7H_6O_2} . \mathrm{C_4H_6O_3}$. Sie destilliren nur theilweis unzersetzt, lösen sich nicht in Wasser, aber gut in kochendem Weingeist, auch in kalter Salpetersäure, jedoch unter Zersetzung. Mit Wasser zerfallen sie bei 150° C. in die Constituenten Essigsäure und Salicylhydrür.

Aethylsalicylhydrür und Essigsäureanhydrid verbinden sich leicht, wenn man sie bis 150° C. zusammen erhitzt und dann wie oben verfährt. Die kleinen glänzenden durchsichtigen Prismen, $\mathrm{C_{13}H_{16}O_5} = \mathrm{C_9H_{10}O_2} . \mathrm{C_4H_6O_3}$, schmelzen bei 88 — 89° C., lösen sich nicht in Wasser, leicht in heissem, schwer in kaltem Weingeist und zersetzen sich nicht mit kalter, aber mit Kalilauge bei 150° C. in ihre Constituenten.

Methylsalicylhydrür verhält sich gegen Essigsäureanhydrid genau wie das vorige. Die Verbindung krystallisirt in schönen durchsichtigen Prismen von 75° C. Schmelzpunkt und ist leichter in Weingeist löslich.

Benzylhydrür hat schon Geuther mit Essigsäure verbunden. Der Vf. wählte einen etwas andern Weg zur Darstellung, indem er beide im zugeschmolzenen Rohr bis 150° C. erhitzte, dann aus einer Retorte destillirte und bei etwa 200° die Vorlage wechselnd rasch die Operation beendete. Das ölige Destillat gab, nachdem es zuvor mit Natronbisulfit vom Bit-

Digitized by Google

termandelöl befreit war, eine krystallinische Masse, die mit Wasser gewaschen und gepresst die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_4$ hatte. Sie schmilzt bei 45 — 46° C. (Hübner 44 — 45°), löst sich äusserst leicht in Alkohol und Aether und giebt merkwürdig grosse Krystalle, wenn sie aus geschmolzenem Zustande erkaltet.

Wenn man mit Hübner obige Formel durch

$$C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$$

ausdrückte, d. h. es analog mit Würtz's Aethylenacetat annähme, so sollte man erwarten, dass diese Verbindung, mit Wasser erhitzt, einen mit dem Saligenin isomeren zweiatomigen Alkohol geben müsste. Aber diess ist nicht der Fall, sondern sie zerspaltet nur in Essigsäure und Bittermandelöl.

Trotz der einfachen Zersetzungsweisen dieser Körper hält sie der Vf. doch nicht für directe Verbindungen ihrer Bestandtheile.

---

3) Zur Darstellung des Harnstoffs.

Die schlechte Ausbeute, welche J. Williams stets bei der Bereitung des Harnstoffs nach der allgemein üblichen Methode erhielt, veranlasste ihn zu einer Modification, mit welcher er sehr befriedigende Resultate erzielte. (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 63, Febr. 1868.)

Der Verf. bereitete nämlich zuerst durch Schmelzen von käuflichem Cyankalium mit Mennige in einem niedrigen Eisengefäss bei möglichst geringer Rothgluth cyansaures Kali, zog die Schmelze mit kaltem Wasser aus, zersetzte das Filtrat zuvörderst mit salpetersaurem Baryt und das vom kohlensauren Baryt Abfiltrirte mit salpetersaurem Blei. Dieses Salz kann gewaschen, in gelinder Wärme getrocknet, beliebig lange unverändert aufbewahrt werden und liefert mit einem gleichen Aequivalent Ammoniumsulfat und hinreichend Wasser erwärmt reinen Harnstoff in reichster Menge.

Auch die zusammengesetzten Harnstoffe lassen sich leicht gewinnen, wenn man statt des Ammoniumsulfats das betreffende Sulfat der Aminbase nimmt.

Digitized by Google

4) Einwirkung der Salpetersäure auf Pikraminsäure.

Ueber die widersprechenden Angaben Girard's und Pugh's einerseits und Wöhler's und C. Lea's andrerseits hat Stenhouse durch neue Versuche Licht zu verbreiten gesucht (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 150, April 1868).

Auf 1 Th. Pikraminsäure wurden 3 Th. kochende Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. gegossen, wodurch bald eine sehr heftige Reaction eintrat. Nach deren Beendigung schied sich im Verlauf einiger Zeit eine krystallinische Substanz in reichlicher Menge ab, die man auf ein Filter von Schiessbaumwolle warf, und die durchgelaufene Flüssigkeit lieferte ebenfalls Krystalle.

Die ersten Krystalle, welche man auf porösem Ziegel trocknete und aus Weingeist mehrmals umkrystallisirte, hatten Zusammensetzung und Eigenschaften des von Griess beschriebenen Diazodinitrophenol, $C_6H_2N_2(NO_2)_2O$.

Die zweiten Krystalle besassen Eigenschaften und Zusammensetzung der Pikrinsäure, deren Silbersalz überdiess dargestellt und analysirt wurde.

Es haben somit Girard und Pugh Recht, in der Behauptung, dass Pikrinsäure entstehe, und auch Wöhler und Lea sind nicht im Unrecht, wenn sie eine anderweitige Zersetzung annehmen. In den meisten Versuchen erhielt der Vf. in jenem Process weit mehr Diazodinitrophenol als Pikrinsäure, einmal aber auch gerade umgekehrt. Von welchen Bedingungen diess abhängt, hat er nicht näher erforscht.

Digitized by Google

XXXVIII.

Chemische Untersuchungen über den Harnfarbstoff.

Mittheilungen aus dem pathologischen Laboratorium des St. Thomas-Hospitals zu London.

Von

J. L. W. Thudichum, M. D.

Ueber das Uromelanin, ein Zersetzungsproduct des Urochroms.

1) Ueber das Uromelanin.

In dem physiologisch-chemischen Versuch über das Urochrom, welchem im Jahr 1864 von der damals zu Cambridge versammelten British Medical Association die zu Ehren ihres Gründers, des jetzt verstorbenen Sir Charles Hastings, gerade neugestiftete goldene Medaille zuerkannt wurde, habe ich eine Substanz beschrieben, welche bereits von Preuss vor mehr als sechzig Jahren erhalten und von ihm „besondere schwarze Materie" genannt worden war. Diese Verbindung war allen späteren Forschern über den Harn entgangen, und wurde erst durch meine Untersuchungen der Vergessenheit entzogen und neu ans Licht gebracht.

In wenigen Analysen bestimmte ich ihre Zusammensetzung und stellte eine empirische Formel auf, mit dem Zufügen, dass die allgemeinen Eigenschaften des Körpers auf ein höheres Atomgewicht als das in der Formel ausgedrückte, hindeuteten. In der Folge stellte ich nun aus grossen Mengen Rohmaterial ziemlich bedeutende Mengen dieses Körpers dar, so dass ich endlich über zwölf verschiedene Präparate verfügen, deren Zusammensetzung feststellen und viele Verbindungen mit Metallen in verschiedenen Verhältnissen darstellen und analysiren konnte. Da es mir gelungen ist, das Atomgewicht des Uromelanins und sein Verhalten in dreizehn Salzen mit fünf Metallen zu ermitteln, so zögere ich nicht, diesen sowohl in rein chemischer als auch in physiologischer Beziehung wichtigen und interessanten Körper den Errungenschaften der Thierchemie einzureihen und den Mitarbeitern auf diesem Felde näher bekannt zu machen.

Digitized by Google

2) Darstellung des Uromelanins aus gefaultem Harn.

Reiner normaler menschlicher Harn wird in eine Schwefelsäureflasche gefüllt und nach sorgfältigem Verschluss des Gefässes 12 Monate lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird der klare zersetzte Harn mit einem Heber aus der Flasche genommen und ohne Filtration sogleich im Dampfbad eingeengt. Während des Verdampfens nimmt der vorher klare und gelbe Harn eine dunkelbraune Farbe an und wird nicht selten schwarz. Es ist kaum möglich, die concentrirte Flüssigkeit zu filtriren. Sie wird desshalb sofort mit Schwefelsäure behandelt. Uromelanin, Uropittin und Omicholin und viel Benzoësäure werden dadurch niedergeschlagen. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird zunächst mit kochendem Wasser erschöpft und dadurch von Benzoësäure und anderen löslichen Materien befreit. Sodann werden Uropittin und Omicholin mit kochendem Alkohol ausgezogen. Es bleibt nun unreines Uromelanin als schwarzes Pulver auf dem Filter zurück. Dieses wird nun in möglichst wenig kaustischer mit viel Wasser verdünnter Kalilösung aufgenommen und filtrirt. Dieser Process des Filtrirens ist die grösste Schwierigkeit in der ganzen Operation, da ein wenig in der Flüssigkeit suspendirter Schleim das Filter bald verstopft. Man muss daher die Flüssigkeit sehr verdünnen, in hohem Cylinder stehen lassen und nur die obersten klaren Schichten mit Ausschluss der untersten, welche den Schleim enthalten, filtriren. Jedes Filter, das unthätig wird, sollte man sogleich durch ein neues ersetzen. Man muss die Lösungen so lange stehen und absetzen lassen und so oft filtriren, bis sie leicht und ohne Rückstand durch frische Filter gehen. Zu der klaren dunkelrothen, im reflectirten Lichte schwarzen Lösung wird nun verdünnte Schwefelsäure gesetzt, bis das Uromelanin in Flocken niederfällt und die Flüssigkeit eine stark saure Reaction hat. Nach Absetzen des Niederschlags zieht man die Flüssigkeit mit dem Heber ab und wäscht ferner durch Decantation. Zuletzt rührt man den Niederschlag fünf- bis sechsmal mit starkem Alkohol an und zieht jedesmal mit dem Heber ab, bringt den Niederschlag aufs Filter, wäscht mit Alkohol rein und trocknet. Die Eigenschaften des auf diesem Wege erhaltenen Uromelanins

Digitized by Google

sind mit dem aus frischem Harn dargestellten identisch. Insbesondere ist es unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, dem es indessen in der Kälte und im frisch gefällten Zustande eine rothe Farbe mittheilt; wenn es indessen trocken und pulverförmig geworden, so färbt es den Alkohol nur beim Kochen. Es ist sehr leicht in ganz verdünnten Lösungen der kaustischen Alkalien und des Ammoniaks löslich und wird daraus durch irgend eine Säure gefällt. Aus seiner Lösung in der kleinsten Menge Ammoniak wird es durch die meisten löslichen Salze der Erden und Metalle gefällt. Die ammoniakalische Lösung des Silbernitrats verursacht keinen Niederschlag in der Ammoniaklösung des Uromelanins, aber der Niederschlag erscheint beim Zusatz von Essigsäure.

Auch die Elementarzusammensetzung und einige Verbindungen des aus gefaultem Harn dargestellten Uromelanins sind mit denen des Uromelanins aus frischem Harn identisch. Die Belege dafür sind unten bei den Silber- und Barytsalzen gegeben.

3) Reinigung des Uromelanins.

Wenn man alle Operationen recht schnell durchführt, erhält man stets ein reines Product durch obiges Verfahren. Da jedoch das Uropittin seine Löslichkeit in Alkohol rasch vermindert, können dem Uromelanin kleine Mengen desselben beigemischt bleiben, die durch Alkohol dann nicht leicht ganz zu entfernen sind. Man verfährt dann wie folgt. Das Uromelanin wird in möglichst wenig äusserst verdünntem Ammoniak aufgelöst und die Lösung nach dem Filtriren auf dem Dampfbad abgetrocknet. Man setzt alsdann wieder die anfängliche Menge Wasser zu und filtrirt die braune verdünnte Lösung von dem unlöslich gewordenen reineren Uromelanin ab. Die Lösung enthält das meiste Uropittin, wenn solches zugegen war, und giebt dann regelmässig mit Silbersalpeter einen durch Kochen zu verdichtenden Niederschlag, der 32,12 p.C. Ag enthält. Bei Gegenwart von Uromelanin wird der Silbergehalt geringer, und erst dann ist die Lösung von Uromelanin rein, wenn aus dieser ganz neutralen Lösung das Salz mit 13,13 p.C. Ag erhalten wird. Das aus der Ammoniaklösung

Digitized by Google

abgesetzte Uromelanin ist schwarz-glänzend und bildet scheinbar, aber nicht wirklich krystallinische Schüppchen. Dieselben entstehen dadurch, dass das auf dem Porcellan der Schale eingetrocknete Salz beim Verlieren des Ammoniaks sich zusammenzieht und dann abspringt, und zwar in sonderbar regelmässigen Lamellen, deren Bruchlinien alle nach dem Mittelpunkt der Schale gerichtet sind. Im Allgemeinen ist das Uromelanin, sowohl das dichte aus dem flockigen gefällten, durch Trocknen erhaltene, als das schuppige, desto reiner, je glänzender und schwärzer und freier von erdigem Braun es erscheint.

Uromelanin.

4) Verzeichniss der dargestellten Präparate.

A. *Präparate die für den Hastings-Price-Essay dargestellt worden waren.*

Durch Kochen mit $H_2S\Theta_4$.	A, I. Aus frischem Harn. Elementaranalysen. C, H und N. Neutrales Ba-Salz. Zink- und Bleiverbindung.
	A, II. Aus frischem Harn. Neutrales Silbersalz. Baryumverbindung.
Durch Zusatz von $H_2S\Theta_4$, ohne Kochen.	A, III. Aus faulem Harn. Neutrales Silbersalz. Baryum- und Kalkverbindung.

B. *Zweite Reihe von Präparaten.*

Durch Kochen mit $H_2S\Theta_4$.	B, I. Aus frischem Harn.
	B, II. Aus frischem Harn. 2 Elementaranalysen.
	B, III. Aus frischem Harn.

C. *Dritte Reihe von Präparaten.*

Durch Zusatz von $H_2S\Theta_4$, ohne Kochen gefällt.	C, I. Aus frischem Harn.
Durch Kochen.	C, II. Aus frischem Harn. 6 Elementaranalysen.

D. *Vierte Reihe von Präparaten.*

Durch Zusatz von Säure, ohne Kochen gefällt.	D, I. Aus frischem Harn. Elementaranalyse. Silbersalz. 2 Calciumsalze und Zinksalz.

Digitized by Google

Durch Kochen mit der Säure.
- D, II. Aus frischem Harn.
- D, III. Aus frischem Harn.
- D, IV. Aus frischem Harn. Elementaranalyse. Silbersalz, zwei Baryumsalze, Zinksalz.

5) Allgemeine Eigenschaften des Uromelanins.

Frisch aus der Lösung gefällt, ist es eine schwarze voluminöse käseartige Masse, die sich beim Kochen etwas, beim nachherigen Trocknen sehr stark zusammenzieht und sich sowohl beim Trocknen in der Leere über Schwefelsäure, als auch beim Trocknen im Dampfofen zu einer äusserst harten, brüchigen, glänzend schwarzen Masse zusammenzieht.

Es ist ganz unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, namentlich im frischgefällten Zustand und beim Kochen löslich. Es löst sich etwas in Essigsäure, besonders beim Kochen; in dieser Lösung giebt Quecksilberoxydnitrat einen rothen Niederschlag.

Bei der trocknen Destillation giebt es weisse Dämpfe aus, welche sich zu einem Oel verdichten; es wird kein krystallinisches Sublimat erhalten. Die Dämpfe oder das Oel sind neutral und bleichen die Farbe des Lakmus, ohne sie wie Säure oder Alkali zu verändern. Sie geben keine Reaction auf Anilin. Mit Quecksilberoxydnitrat geben sie namentlich beim Kochen eine charakteristische rothe Reaction und roth gefärbten Niederschlag. Der Destillationsrückstand ist eine dichte Kohle von dem Volum der verwandten Substanz.

In Salpetersäure löst sich das Uromelanin leicht, schnell beim Kochen und bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit. Selbst bei längerem Erhitzen erfolgt keine sehr heftige Reaction, obwohl viel rothe Dämpfe weggehen. Der Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt eine orangerothe Materie, die leicht in Alkohol löslich ist und mit Baryt eine unlösliche Verbindung eingeht. Dampft man die salpetersaure Lösung zur Trockne ab, so bleiben zwei Körper, von denen der eine in Alkohol löslich, der andere unlöslich ist.

Rauchende Schwefelsäure löst das Uromelanin und bildet eine purpurrothe Lösung. Baldiger Zusatz von Wasser fällt alles Uromelanin und die Flüssigkeit bleibt hell und farblos.

Digitized by Google

Lässt man jedoch die Lösung 24 Stunden lang stehen, so fällt Wasser nur einen Theil, ein anderer Theil des Uromelanins bleibt ungelöst. Wird diese Lösung mit kohlensaurem Baryt gekocht, so erhält man ein farbloses Filtrat. Wenn sich daher eine Sulfosäure bildet, so ist ihr Barytsalz unlöslich.

Behandelt man den frischgefällten, nach dem Auswaschen in Wasser suspendirten Körper mit Chlor, so erhält man eine bräunliche in kochendem Alkohol lösliche Substanz. Während des Erhitzens des Alkohols schmilzt ein Theil der Substanz zu einem braunen Harze zusammen, löst sich jedoch bei fortdauerndem Erhitzen mit frischem Alkohol. Die vereinigten Lösungen setzen beim Abkühlen gelblichrothe amorphe Flocken ab. Diese Flocken sind nicht wieder ganz in Alkohol löslich, wahrscheinlich weil der gechlorte Körper während des Kochens sich etwas verändert.

Unter gewissen noch nicht näher ermittelten Umständen wird das an sich leicht in Alkalien lösliche Uromelanin in eine ganz unlösliche Modification verwandelt. Zuerst wird es in Ammoniak unlöslich, bleibt aber noch in kochender Kalilauge löslich und ist daraus gefällt, auch wieder in Ammoniak löslich. Allein ein Theil wird endlich auch in kochender Kalilauge unlöslich. Diess Verhalten ist merkwürdig, da die Zusammensetzung des löslichen Uromelanins mit dem des unlöslichen schwarzen Farbstoffs der Choroidea nach Scherer so gut wie identisch ist. Es wäre daher möglich, dass das Auge mit dieser unlöslichen Modification von Uromelanin innen geschwärzt ist.

6) Elementar-Zusammensetzung des Uromelanins.

Präparat (A, I) aus frischem Harn.

a) 0,2862 Grm. gaben 0,5985 $\mathrm{C}\mathrm{O}_2$ = 0,1632 oder 57,02 p.C. C und 0,1452 $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ = 0,016 Grm. oder 5,59 p.C. H.

b) 0,2765 gaben 30,0 C.C. Stickstoffgas; Temperatur = 17,5° C.; Barometer = 766,06 Mm.; Gewicht des Stickstoffs 0,03501 Grm. oder 12,60 p.C. N.

(Man sehe auch unter Zinksalz, und Baryumsalz und Bleisalz.)

Digitized by Google

Präparat (A, III) aus gefaultem Harn.

a) 0,6003 Grm. gaben 1,2421 Grm. $\mathrm{C}O_2$, gleich 0,33875 Grm. oder 56,43 p.C. C und 0,303 H_2O, gleich 0,0336 Grm. oder 5,59 p.C. H.

b) 0,3581 gaben 0,1886 H_2O und 0,7503 $\mathrm{C}O_2$, gleich 58,15 p.C. C und 5,95 p.C. H.

Präparat [C, II) aus frischem Harn, durch Kochen mit Säure.

a) 0,3605 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben
0,756 $\mathrm{C}O_2$ = 57,19 p.C. C
0,146 H_2O = 4,49 p.C. H.

b) 0,356 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben
0,785 $\mathrm{C}O_2$ = 57,8 p.C. C
0,158 H_2O = 4,92 p.C. H.

c) 0,3505 ebenso verbrannt, gaben
0,726 $\mathrm{C}O_2$ = 56,49 p.C. C und
0,154 H_2O = 4,88 p.C. H.

d) 0,381 ebenso verbrannt, gaben
0,803 $\mathrm{C}O_2$ = 57,48 p.C. C
0,147 H_2O = 4,28 p.C. H.

e) 0,2942 verbrannt wie zuvor, gaben
0,6103 $\mathrm{C}O_2$ = 56,57 p.C, C
0,119 H_2O = 4,49 p.C. H.

f) 0,254 mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten
0,528 $\mathrm{C}O_2$ = 56,69 p.C. C
0,112 H_2O = 4,89 p.C. H.

Das Mittel aus diesen 6 Analysen ist

C 57,037 p.C.
H 5,658 p.C.

Der in diesem Präparat enthaltene Kohlenstoff entspricht dem in den Analysen der Präparate (A, I) und (A, III) enthaltenen, bleibt aber wie dieser ein wenig unter der durch die Theorie aller Verbindungen ermittelten Menge. Der Wasserstoff bleibt indessen ein ganzes Procent unter der Theorie und der Empirie der eben angeführten Präparate.

Präparat (D, I) vor dem Kochen durch Säure kalt aus frischem Harnextract gefällt.

a) 0,4908 mit Natronkalk verbrannt, gaben 1,0394 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 13,28 p.C. Stickstoff. Nach

Digitized by Google

dem Glühen hinterliess das Salz 0,4496 Grm. metallisches Platin, entsprechend 12,94 p.C. N.

b) 0,3057 Grm. gaben metallisches Platin, dessen Menge 13,88 p.C. N entsprach. Das Platin enthielt vielleicht noch eine Spur von Kohle.

(Man vergleiche weiter unten das Silbersalz 2Ur : 3Ag, die Calciumsalze 5Ur : 2Ca, und 2Ur : 3Ca, und das Zinksalz 3Ur : 1Zn).

Präparat (D, IV) aus derselben Flüssigkeit wie (D, I, D, II und D, III), aber erst beim dritten Kochen gefällt.

a) 0,2584 Grm. gaben 0,2260 Pt, gleich 12,40 p.C. N.

b) 0,2769 Grm. gaben 0,2446 Pt, gleich 12,52 p.C. N.

c) 0,2316 Grm. gaben 0,1222 H_2O, gleich 5,86 p.C. H und 0,4870 CO_2 = 57,34 p.C. C.

(Man vergleiche auch Silbersalz 3Ur : 5Ag, Baryumsalze 5Ur : 2Ba und 2Ur : 1Ba, und Zinksalz 2Ur : 1Zn.)

7) Zusammenstellung der Analysen des freien Uromelanins.

	(A, I)		(A, III)		(C, II)	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
C	57,02	—	56,43	58,15	57,19	57,8
H	5,59	—	5,59	5,95	4,49	4,92
N	—	12,60	—	—	—	—

	(C, II)				(D, I)	
	c.	d.	e.	f.	a.	b.
C	56,49	57,48	56,57	56,69	—	—
H	4,88	4,28	4,49	4,89	—	—
N	—	—	—	—	12,94	13,88

	(D, IV)		
	a.	b.	c.
C	—	—	57,34
H	—	—	5,86
N	12,40	12,52	—

8) Theorie des Uromelanins.

Aus den Analysen der Präparate (A, I), (A, III), (D, I) und (D, IV) und dem Silbersalze 3Ur : 5Ag ergiebt sich, wenn man die Analysen von (C, II) einstweilen ausser Acht lässt, dass die Zusammensetzung und das Atomgewicht dieses Körpers durch die Formel $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$ ausgedrückt werden.

Digitized by Google

	Theorie der Atome	Theorie p.C.	Empirie Mittel
C_{36}	432	58,93	57,21
H_{43}	43	5,86	5,74
N_7	98	13,36	12,88
O_{10}	160	21,58	24,17
	733	100,00	100,00

Da diese Theorie durch die Analysen von zwölf weiteren Salzen, darunter drei neutrale Salze und mehrere analoge Salze verschiedener Metalle unterstützt und durch kein Ergebniss der kritischen Forschung bestritten wird, kann sie wohl sehr nahe an die Wahrheit herankommend betrachtet werden.

9) Zusammenstellung der Uromelanate.

Silbersalze.

Ur : Ag	Ag-p.C. gefunden	Dargestellt aus Präparat
1 : 1	13,47	(A, II) (A, III) (C, I)
2 : 3	18,57	(D, I)
3 : 5	19,94	(D, IV)

Baryumsalze.

Ur : Ba	Ba-p.C. gefunden	
5 : 2	7,20	(D, IV)
2 : 1	8,54	(A, I) (D, IV)
4 : 3	13,28	(A, II) (A, III)

Calciumsalze.

Ur : Ca	Ca-p.C. gefunden	
5 : 2	2,03	(D, I)
4 : 3	4,35	(A, III)
2 : 3	7,27	(D, I)

Zinksalze.

Ur : Zn	Zink-p.C. gefunden	
3 : 1	2,82	(D, I)
5 : 2	3,54	(A, I)
2 : 1	4,42	(D, IV)

Bleisalz.

Ur : Pb	Pb-p.C. gefunden	
3 : 2	15,70	(A, I)

Digitized by Google

10) Normales oder neutrales Uromelanin-Silber.
Ur : Ag = 1 : 1.

Mit Präparat (A, II) aus frischem Harn dargestellt.

Es wurde eine neutrale Ammoniaklösung dieses Präparats durch Verdampfen seiner verdünnten Lösung in Ammoniakwasser zur Trockne auf dem Wasserbad bereitet. Das löslich gebliebene Salz wurde von dem durch Verlust von Ammoniak unlöslich gewordenen Uromelanin durch Wasser getrennt.

Die dunkelbraune Lösung wurde mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag durch Erhitzen der Flüssigkeit verdichtet, durch Decantation, dann auf dem Filter gewaschen und im Dampfofen getrocknet.

a) 0,434 gaben 0,1975 H_2O und 0,835 CO_2 = 52,47 p.C. C und 5,05 H.
b) 0,3075 Grm. wurden verbrannt und mit etwas Ammoniumnitrat geglüht. Sie ergaben 0,0407 Grm. oder 13,23 p.C. Ag.
c) 0,3135 Grm. wurden erhitzt und zweimal mit Ammoniumnitrat behandelt, da das Kohlensilber sehr schwer verbrennlich war; der Rückstand wurde in einer kleinen Zugkapsel geglüht. Er liess 0,0395 Grm. oder 12,59 p.C. Ag.

Das folgende Salz wurde mit Präparat (A, IV) aus faulem Harn dargestellt.

a) 0,286 Grm. gaben 0,1355 H_2O und 0,549 CO_2 = 52,35 p.C. C und 5,26 p.C. H.
b) 0,3375 liessen 0,047 Grm. oder 13,92 p.C. Ag.
c) 0,33 Grm. liessen 0,0455 Grm. oder 13,78 p.C. Ag.

Mit Präparat (C, I), vor dem Kochen erhalten, dargestellt.

Die Ammoniaklösung wurde durch Verdampfen zur Trockne, so dass eine Menge Uromelanin unlöslich wurde, dargestellt. Der Silberniederschlag wurde durch Kochen verdichtet.

a) 0,1767 liessen 0,0240 Grm. oder 13,58 p.C. Ag.
b) 0,2388 liessen 0,0324 Grm. oder 13,56 p.C. Ag.

Digitized by Google

Mit Präparat (D, IV), mehrmals aus Ammoniak umkrystallisirt, dargestellt.

Die Lösung wurde durch Abdampfen ganz neutral gemacht; der Silberniederschlag wurde zweimal gekocht, einmal mit der ersten Lösung, das anderemal mit Wasser.

a) 0,1955 Grm. liessen 0,0262 oder 13,40 p.C. Ag.

b) 0,1174 Grm. liessen 0,0158 oder 13,45 p.C. Ag.

c) 0,1660 Grm. gaben 0,1460 Pt = 12,47 p.C. N.

d) 0,3046 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,5805 $\mathrm{C O_2}$ und 0,1424 $\mathrm{H_2 O}$, gleich 51,97 p.C. C und 5,19 p.C. H.

11) Zusammenstellung der Analysen des neutralen Silber-Uromelanats, UrAg.

	(A, II) aus frischem Harn			(A, III) aus faulem Harn		
	a.	b.	c.	d.	b.	c.
C	52,47	—	—	52,35	—	—
H	5,05	—	—	5,26	—	—
Ag	—	13,23	12,59	—	13,92	13,78
N	—	—	—	—	—	—

	(C, I) aus frischem Harn, ohne Kochen		(D, IV) aus frischem Harn, mit Kochen			
	a.	b.	a.	b.	c.	d.
C	—	—	—	—	—	51,97
H	—	—	—	—	—	5,19
Ag	13,58	13,56	13,40	13,45	—	—
N	—	—	—	—	12,47	—

12) Theorie des neutralen Uromelaninsilbers.

Die Berechnung aus der Zusammensetzung des freien Uromelanins und des später zu beschreibenden zwei drittelbasischen Silbersalzes führt zu der Annahme, dass bei der Bildung des vorstehenden Salzes ein Atom Wasser aus dem Uromelanin ausgetreten ist. ($\mathrm{Ur + Ag - H_3 O}$.) Mit dieser Auffassung stimmen die Analysen wie folgt.

	Theorie der Atome	p.C.	Empirie	Quot. durch At.-Gew.	Quot. durch Ag
$\mathrm{C_{36}}$	432	52,55	52,41	4,3675	35,2
$\mathrm{H_{40}}$	40	4,86	5,15	5,15	41
$\mathrm{N_7}$	98	11,92	12,47	0,1238	1
$\mathrm{O_9}$	144	—	—	—	—
Ag	108	13,13	13,47	—	—
	822				

Digitized by Google

13) Halbbasisches Silber-Uromelanat.

Ur : Ag = 2 : 3.

Präparat aus (D, I) vor dem Kochen erhalten.

Das Uromelanin wurde in einem Minimum von Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit einem ungelöst bleibenden Ueberschuss von Uromelanin digerirt. Die filtrirte Lösung wurde zunächst während längerer Zeit gekocht, und da beim Kühlen ein geringer Niederschlag entstand, nochmals filtrirt. Sie wurde dann mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag gewaschen und bei 100—105° C. getrocknet.

a) 0,1788 Grm. liessen beim Verbrennen 0,0332 Grm. oder 18,56 p.C. Ag.

b) 0,1302 Grm. liessen 0,0242 Grm., gleich 18,58 p.C. Ag. Mittel der beiden Analysen 18,57 p.C. Ag.

Diese Verbindung enthält genau 2 At. Uromelanin auf 3 At. Silber. Sie besteht zur Hälfte aus basischem Salz.

$$\begin{array}{lll} 2 \text{ Uromelanin} - 3H & = 1463 & \text{Ur} + \text{Ag} \\ 3 \text{ Silber} & = 324 = & \text{Ur} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} \\ \text{Ag} \end{array} \right. \\ & 1787 & \end{array}$$

Die Theorie dieser Verbindung fordert 18,13 p.C. Ag.

Nimmt man indessen an, dass für jedes eintretende Atom Silber ein $H_3\Theta$ austritt, wie aus dem neutralen Silbersalz, so wird das Atomgewicht der Verbindung 1751, welches 18,67 p.C. Ag. fordert.

14) Zweidrittelbasisches Silber-Uromelanin.

Ur : Ag = 3 : 5.

Erstes Präparat aus (D, IV) (nach dem Kochen).

Es wurde etwas von dieser Substanz (D, IV) in concentrirtem Ammoniakwasser aufgelöst, etwa zur Hälfte der anfänglichen Menge eingekocht und dann mit Silbernitrat gefällt. Das Filtrat und erste Waschwasser war farblos, aber die späteren Waschflüssigkeiten wurden immer dunkler und enthielten etwas Uromelanin, aber kein Silber.

a) 0,119 liessen 0,0238 Grm. oder 20 p.C. Ag.

b) 0,0722 liessen 0,0146 Grm. oder 20,22 p.C. Ag.

Dieses Präparat entspricht der Theorie des Fünffach-Silber-Dreifach-Uromelanin, wie der ausführliche Vergleich

Digitized by Google

weiter unten ergeben wird. Basisches Uromelaninsilber würde 22,8 p.C. Ag erfordern, beim Abzug von $2H_3\Theta$ jedoch 23,6 p.C.

Aus der obigen Darstellung ergab sich, dass ein Ueberschuss von Ammoniak aus einer Ur-lösung durch Einkochen auf die Hälfte nicht ganz entfernt werden kann. Ein Drittel dieser Lösung wurde mit $BaCl_2$ behandelt und gab das neutrale Baryumsalz (s. No. 16), gerade als ob die Lösung stark alkalisch gewesen wäre (siehe auch Zn-salz No. 22).

Zweites Präparat aus (D, IV).

Das Ur wurde in Ammoniak gelöst und die Lösung eingedampft, nicht wie beim ersten Präparat auf die Hälfte, sondern zur Trockne. Der Rückstand löste sich leicht und vollständig in Wasser und liess nur eine ganz kleine Menge ungelöst zurück. Dieser Umstand machte es wahrscheinlich, dass in dem Rückstand noch alkalisches Salz zugegen gewesen war. Die filtrirte Lösung wurde mit Silbernitrat behandelt und der flockige Niederschlag auf dem Filter gewaschen. Das erste Filtrat war farblos, die folgenden Waschwasser waren leicht gefärbt. Bei 100—110° C. getrocknet ergab die Verbindung:

a) 0,1796 Grm. liessen 0,0354 Grm. oder 19,71 p.C. Ag.
b) 0,1901 Grm. gaben 0,0377 Grm. oder 19,83 p.C. Ag.
Mittel der beiden 19,77 p.C. Ag.
c) 0,3568 gaben 0,2606 Pt, gleich 10,36 p.C. N.
d) 0,3104 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,5338 $\mathrm{C}\Theta_2$ und 0,1335 $H_2\Theta$, gleich 46,90 p.C. C und 4,77 p.C. H.

Das Präparat ist daher wie das erste Fünffach-Silber-Dreifach-Uromelanin und seine Theorie wie folgt:

	Theorie		Empirie					
	der Atome	p.C.	a.	b.	a.	b.	c.	d.
C_{108}	1296	47,40	—	—	—	—	—	46,90
H_{124}	124	4,53	—	—	—	—	—	4,77
Ag_5	540	19,75	20,0	20,22	19,71	19,83	—	—
N_{21}	294	10,75	—	—	—	—	10,36	—
Θ_{30}	480	17,57	—	—	—	—	—	—
	2734	100,00						

Das Mittel der gefundenen Silbermenge ist 19,94 p.C. Die Analysen lassen über die Zusammensetzung dieses Körpers

Digitized by Google

keinen Zweifel und ist die Verbindung eine starke Stütze der im Vorstehenden gegebenen Zusammensetzung und Molekular-Grösse des Uromelanins überhaupt. Der Durchschnitt der aus allen direct bestimmten Elementen berechneten Atomgewichte ist 2732, was von der Theorie nur um 2 abweicht. Ferner ergeben sich die folgenden Verhältnisse der Anzahl von Atomen der Elemente untereinander:

Ag	zu	N	= 1 :	4,2
5 × Ag	:	5 × N	= 5 :	20,7, sage 21
Ag	:	H	= 1 :	26
5 × Ag	:	5 × H	= 5 :	130
Ag	:	C	= 1 :	21,355
5 × Ag	:	5 × C	= 5 :	106,775
N	:	C	= 1 :	5,28
7 × N	:	7 × C	= 7 :	36,96
N	:	H	= 1 :	6,44
7 × N	:	7 × H	= 7 :	45.

Mit Hülfe einer kleinen Correction für den Wasserstoff führen diese Zahlen zur Formel $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$ für das freie Uromelanin und zu 733 als dessen Atomgewicht.

Drittes Präparat aus (D, IV).

Das Uromelanin, welches aus der zur Darstellung des neutralen Silbersalzes (D, IV) benutzten Ammoniaklösung beim Abdampfen unlöslich geworden war, wurde nach dem Waschen in Ammoniakwasser gelöst, verdampft, und die von wenig Uromelanin abfiltrirte Lösung mit Silber gefällt. Die Fällung wurde in der Lauge gekocht.

a) 0,1220 liessen 0,0242 Grm. oder 19,83 p.C. Ag.

15) Halbsaures Uromelanin-Baryum.

Ur : Ba = 5 : 2.

Präparat aus (D, IV) erhalten.

Ur wurde in Ueberschuss von Ammoniak gelöst und mit $BaCl_2$ gefällt. Der Niederschlag wurde während mehr als acht Tagen mit beinahe hundert Portionen Wasser gewaschen, ehe er sich beständig erwiess und die Filtrate frei von Ba waren.

Getrocknet bei 110° C. ergab er bei der Analyse:

Digitized by Google

a) 0,2008 Grm. lieferten 0,0246 $BaSO_4$, gleich 7,20 p.C. Ba.
b) 0,1795 mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3486 CO_2 und 0,0890 H_2O, gleich 52,96 p.C. C und 5,50 p.C. H.
c) 0,1468 mit Natronkalk verbrannt etc. gaben 0,1230 Grm. Pt, gleich 11,88 p.C. N.

Dieses Salz entspricht der Theorie eines halbsauren, das durch die folgende Formel dargestellt wird:

$$\underbrace{UrUrUr}_{Ba} \qquad \underbrace{UrUr}_{Ba}$$

1 Mol. saures Salz — 1 Mol. neutrales Salz

	Theorie		Empirie		
	der Atome	p.C.	a.	b.	c.
C_{180}	2161	54,89	—	52,96	—
H_{211}	211	5,36	—	5,50	—
N_{35}	490	12,44	—	—	11,88
O_{50}	800	—	—	—	—
Ba_2	274	6,963	7,20	—	—
	3935				

16) Neutrales Uromelanin-Baryum.

Ur : Ba = 2 : 1.

Eine kleine Menge des Präparats (A, I), dessen Elementaranalyse zuerst in den Hastings-Price-Essay angegeben worden war, wurde zu diesem Experimente verwandt. Die Substanz war schwarz, hart und glänzend und gab ein glänzend schwarzes Pulver. Sie löste sich leicht in Ammoniak. Die filtrirte und verdünnte, aber stark alkalische Lösung wurde mit $BaCl_2$ behandelt und der Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet.

a) 0,165 des Salzes verbrannt und mit Schwefelsäure behandelt, gaben 0,0257 Grm. schwefelsaures Baryum, gleich 0,0151 Grm. oder 9,15 p.C. Ba.
b) 0,3133 gaben 0,0479 Grm. schwefelsaures Baryum, gleich 0,028162 Grm. oder 8,95 p.C. Ba.

Mittel dieser Analysen = 9,05 p.C. Ba.

Zweites Präparat aus (D, IV).

Eine stark alkalische Lösung dieses Specimens wurde auf die Hälfte ihres Volums eingedampft und dann durch $BaCl_2$

Digitized by Google

gefällt. Während des Waschens wurden die gefärbten Filtrate dunkler und der Baryt verschwand aus ihnen vor dem Uromelanin. Der Niederschlag wurde mit Alkohol fertig gewaschen und analysirt.

a) 0,2520 Grm. liessen 0,0337 $BaSO_4$, gleich 7,86 p.C. Ba.
b) 0,2076 Grm. liessen 0,0290 $BaSO_4$, gleich 8,21 p.C. Ba.
c) 0,1837 Grm. mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,1464 Pt, gleich 11,30 p.C. N.

Diese Verbindung enthält somit 2 Mol. Ur auf 1 Mol. Baryum, welches 2 At. Wasserstoff ersetzt. Seine Theorie ist wie folgt:

	Theorie		Empirie				
			(A, I)		(D, IV)		
	der Atome	p.C.	a.	b.	a.	b.	c.
C_{72}	864	53,96	—	—	—	—	—
H_{84}	84	5,24	—	—	—	—	—
N_{14}	196	12,24	—	—	—	—	11,3
O_{20}	320	—	—	—	—	—	—
Ba	137	8,55	9,15	8,95	7,86	8,21	—
	1601						

Das Mittel der Baryumbestimmungen aus zwei Präparaten ist 8,54 p.C. oder der Theorie ganz gleich.

17) Dreiviertelbasisches Uromelanin-Baryum.

Ur : Ba = 4 : 3.

Aus dem Präparat (A, II) von frischem Harn.

Das Uromelanin in dem voluminösen Zustand, in welchem es die letzte Waschung mit Alkohol gelassen hatte, wurde in der möglichst kleinsten Menge Ammoniak gelöst, filtrirt und mit $BaCl_2$ versetzt. Der voluminöse Niederschlag wurde während einiger Zeit mit der Flüssigkeit erhitzt, um ihn zu verdichten. Er wurde dann abfiltrirt. Da das zuerst farblose Filtrat beim Nachgiessen von Wasser gefällt wurde, so wurde dem Waschwasser etwas Chlorbaryum zugesetzt. Dann wurde mit heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen.

a) 0,2815 Grm. gaben 0,0595 Grm. schwefelsaures Baryum oder 12,42 p.C. Ba.

Zweites Präparat aus (A, III) aus gefaultem Harn dargestellt wie das obige.

Digitized by Google

a) 1,0195 Grm. gaben 0,2385 $BaS\Theta_4$, entsprechend 0,14023 Grm. oder 13,754 p.C. Ba.

b) 0,8134 Grm. gaben 0,1892 $BaS\Theta_4$, entsprechend 0,111244 Grm. oder 13,676 p.C. Ba.

Diese Verbindung besteht aus 2 Mol. basischem Uromelanat und 1 Mol. neutralem Salze.

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Ur}\\ \mathrm{Ur}\\ \mathrm{Ur}\\ \mathrm{Ur}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{Ba}\\ \mathrm{Ba}\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{UrBa}\\ \mathrm{UrBa}\\ \overline{\mathrm{Ur}\\ \mathrm{Ur}}\end{matrix}\right\}\mathrm{Ba}$$

$4 \times 733 - 6 + 3Ba = 3337$ erfordert in 100 Th. 12,34 Ba. Gefunden im Mittel 13,28 p.C.

Diese Ansicht wird von einem analogen Kalksalz bestärkt.

18) Halbsaures Calcium-Uromelanin.

$Ur : \Theta a = 5 : 2.$

Aus der neutralen Lösung von (D, I).

Die Ammoniaklösung wurde durch Digestion mit einem Ueberschuss von Uromelanin neutral gemacht, nach dem Filtriren gekocht und darauf noch einmal von einer kleinen Menge gebildeten Niederschlags durch Filtriren getrennt.

a) 0,3893 Grm. des durch ΘaCl_2 gefällten und bei 100—105° C. getrockneten Salzes gaben nach Behandlung mit ein wenig Salpetersäure, dann mit Schwefelsäure 0,0257 $\Theta aS\Theta_4$, gleich 1,94 p.C. Θa.

b) 0,1688 Grm., wie a) behandelt, liessen 0,0122 Grm. $CaS\Theta_4$, gleich 2,12 p.C. Θa.

Mittel der Analysen = 2,03 p.C. Θa.

Nach diesem Befund ist die Verbindung eine halbsaure und besteht aus

$\overbrace{\mathrm{UrUr}}^{\mathrm{Ba}}$	$\overbrace{\mathrm{UrUrUr}}^{\mathrm{Ba}}$
1 Mol. neutrales Salz	1 Mol. saures Salz

ist daher dem oben p. 270 beschriebenen Baryumsalz ganz analog. Sein Atomgewicht berechnet sich $733 \times 5 + 80 - 4 = 3741$ und erfordert 2,13 p.C. Θa, was mit den gefundenen 2,03 p.C. genau übereinstimmt.

Digitized by Google

Das neutrale, bis jetzt noch nicht dargestellte Calciumsalz Ur : Ca = 2 : 1 erfordert das Atomgewicht 1504 und einen Calciumgehalt von 2,65 in hundert Theilen.

19) Zweidrittelbasisches Uromelanin-Calcium.

Ur : Ca = 4 : 3.

Aus dem Präparat (A, III) von gefaultem Harn dargestellt.

Bei der Darstellung dieses Salzes wurden dieselben Cautelen wie bei dem analogen Baryumsalz beobachtet. Namentlich wurde das gefällte Salz mit chlorcalciumhaltigem Wasser bespült und der Ueberschuss des Chlorcalciums zuletzt durch Alkohol entfernt.

a) 0,439 liessen nach dem Verbrennen etc. 0,0541 $CaCO_3$, entsprechend 4,92 p.C. Ca, und nach Behandlung mit schwefelsaurem Ammoniak 0,0655 $CaSO_4$, entsprechend 4,3 p.C. Ca.

b) 0,326 Grm. liessen 0,0395 Grm. $CaCO_3$, entsprechend 3,56 p.C. Ca, und nach Behandlung mit schwefelsaurem Ammonium 0,05 $CaSO_4$, entsprechend 4,4 p.C. Ca.

Diese Verbindung ist dem oben beschriebenen $^2/_3$ basischen Baryumsalz analog und besteht aus einem Molekül neutralen und zwei Molekülen basischen Salzes. Sie kann symbolisirt werden

$$\left.\begin{matrix} Ur \\ Ur \\ Ur \\ Ur \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Ca \\ Ca \\ Ca \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} Ur \\ Ur \end{matrix}\right\} Ca \\ \overline{Ur\,Ca} \\ Ur\,Ca \end{matrix}\right\}$$

	Atome	p.C.	Gef. Mittel
C_{144}	1728	—	—
H_{166}	166	—	—
Ca_3	120	3,93	4,35
N_{28}	392	—	—
O_{40}	640	—	—
	3046		

20) Ueberbasisches Calcium-Uromelanin.

Ur : Ca = 2 : 3.

Aus stark alkalischer Lösung von (D, I) dargestellt.

Die Lösung wurde mit Chlorcalcium gefällt und der Niederschlag bei 110° C. getrocknet.

Digitized by Google

a) 0,2063 Grm. verbrannt und mit ein wenig Salpetersäure, dann mit Schwefelsäure behandelt, liessen 0,0510 Grm. $\text{Ca}\text{S}\Theta_4$, gleich 7,27 p.C. Ca.

b) 0,3148 Grm., wie das vorige behandelt, gaben 0,0793 Grm. $\text{Ca}\text{S}\Theta_4$, gleich 7,40 p.C. Ca.

Daraus berechnet sich ein Salz von dem Symbol

$$\left.\begin{matrix}\text{Ur}\\\text{Ur}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Ca}\\\text{Ca}\\\text{Ca}\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}\text{Ur}\text{Ca}\\\text{Ur}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Ca}\\\text{Ca}\end{matrix}$$

und dem Atomgewicht $733 \times 2 - 6 + 120 = 1580$.

Diess erfordert in 100 Th.	Gef. Mittel
Ca 7,59	7,33

21) Uebersaures Uromelanin-Zink.

Ur : Zn = 3 : 1.

Mit dem Präparat (D. I) dargestellt.

Das in Ammoniak aufgelöste Ur wurde während anderthalb Stunden gekocht, bis die Dämpfe mit einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstab keine Nebel mehr erzeugten. Die Lösung wurde dann mit Zinkvitriol gefällt.

a) 0,2610 Grm. bei langsamem Verbrennen liessen 0,0092 Grm. $\text{Zn}\Theta$, gleich 2,82 p.C. Zn.

Danach berechnet sich eine Verbindung

$$\left.\begin{matrix}\text{Ur}\\\text{Ur}\\\text{Ur}\end{matrix}\right\}\text{Zn}$$

von dem Atomgewicht $3 \times 733 - 2 + 65 = 2262$,

welche erfordert in 100 Th.	Gef.
Zn 2,87	2,82

22) Halbsaures Uromelanin-Zink.

Ur : Zn = 5 : 2.

Präparat aus (A, I), von frischem Harn.

Das Uromelanin in Ammoniak gelöst, wurde verdampft, und nachdem es einen Theil des Uromelanins in Schuppen abgesetzt hatte, wieder in Wasser gelöst und mit Zinkvitriol gefällt.

Digitized by Google

a) 0,132 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0065 Grm. Oxyd, gleich 0,00522 Grm. oder 3,95 p.C. Zn.

Zweites zufällig erhaltenes Präparat.

Die Mutterlaugen von einer Urochrom-Darstellung wurden mit Kalk u. s. f. und endlich mit Chlorzink zur Trennung des Kreatinins behandelt. Das Kreatinin-Chlorzink, welches sich absetzte, wurde erst gewaschen, dann mit kochendem Wasser ausgezogen. Ein gelatinöser brauner Niederschlag blieb ungelöst und wurde, da er dem Uromelaninzink sehr ähnlich sah, analysirt.

a) Diese Analyse ergab 3,56 p.C. Zn.

b) Eine zweite mit einer äusserst kleinen Menge des Präparats ausgeführte Analyse gab 3,13 p.C. Zn.

Die Verbindung enthält 2Zn auf 5 Ur und besteht aus

$\overbrace{\text{UrUrUr}}^{\text{Zn}}$	$\overbrace{\text{UrUr}}^{\text{Zn}}$
1 Mol. übersaures Salz	1 Mol. neutrales Salz

Ihr Atomgewicht ist 3791, welches erfordert in 100 3,42 Zn, gefunden 3,54 p.C.

23) Neutrales Uromelanin-Zink.

Ur : Zn = 2 : 1.

Mit Präparat (D, IV) dargestellt.

Das Ur wurde in concentrirtem Ammoniak aufgelöst und nach dem Kochen behufs der Austreibung des überschüssigen Ammoniaks mit schwefelsaurem Zink gefällt. Das Filtrat und erste Waschwasser waren farblos, aber bei weiterem Waschen wurden die Filtrate gefärbt. Da sie kein Zink enthielten, wurde mit dem Waschen aufgehört und die Verbindung getrocknet. Das Zink wurde als Oxyd durch Verbrennen bestimmt.

a) 0,2821 liessen 0,0159 ZnΘ oder 4,52 p.C. Zn.

b) 0,1615 liessen 0,0087 ZnΘ oder 4,32 p.C. Zn.

c) 0,1083 Grm. gaben 0,0924, gleich 11,9 p.C. N.

Die Theorie des normalen Zink-Uromelanats vergleicht sich mit diesen Befunden wie folgt.

Digitized by Google

Symbole	At.-Gew.	p.C.	Gef. Mittel
C_{72}	864	—	—
H_{84}	84	—	—
Zn	65	4,25	4,42
N_{14}	196	12,81	11,9
O_{20}	320	—	—
	1529		

Die zur Darstellung dieses Salzes verwandte Lösung war ein Dritttheil einer Menge, deren zweites Dritttheil das zweite Präparat des neutralen Uromelanin-Baryums geliefert hatte (§. 16 mit 8,02 p.C. Ba). Das dritte Dritttheil derselben Lösung gab mit Silbernitrat nicht etwa ein normales, sondern ein zwei Drittel basisches Salz, welches 20,11 p.C. Ag enthielt (siehe §. 14).

24) Halbbasisches Uromelanin-Blei.

Ur : Pb = 3 : 2.

Mit dem Präparat (A, I) dargestellt.

Eine ganz neutrale Lösung wurde dargestellt durch Digestion von Ammoniakwasser mit einem Ueberschuss von Ur, der ungelöst blieb. Zu dem klaren Filtrat wurde Bleizuckerlösung gesetzt und der Niederschlag von dem farblosen Filtrat getrennt. Als die Waschwässer bleifrei waren, wurde der Niederschlag bei 100—110° getrocknet.

a) 0,2615 Grm. wurden erhitzt, bis sie zu glimmen anfingen; da die Masse sprühte, wurde zugedeckt. Nach starkem Erhitzen wurde Ammoniaknitrat zugesetzt und bei bedecktem Tigel erhitzt. Zuletzt wurde starke Hitze gegeben. Es blieben 0,0425 Grm. PbO, gleich 0,03945 Pb oder 15,08 p.C.

b) 0,45 wurden leicht erhitzt und weniger ging durch Funken verloren, als in der Analyse a). Es blieben 0,0755 Grm. Pb und PbO. Nach Auszug des PbO durch Essigsäure, blieben 0,0385 Pb; das ausgezogene PbO wog daher 0,037 Grm. und enthielt 0,0343 Pb. Es waren folglich in dem 0,45 Grm. Uromelanat 0,0728 Grm. oder 16,17 p.C. Pb enthalten.

c) 0,551 Grm. liessen 0,091 Pb und PbO. Nach Auszug des PbO (während dessen die Bildung einer in kochen-

Digitized by Google

dem Wasser, Salpeter- und Essigsäure unlöslichen Trübung, wie auch bei Analyse b) beobachtet wurde) (die Essig- oder Salpetersäure waren frei von $H_2S\Theta_4$), blieben 0,041 Pb, so dass 0,05 $Pb\Theta$, gleich 0,04641 Pb ausgezogen worden waren. Das Präparat enthielt folglich 0,08741 Grm. oder 15,86 p.C. Pb.

Nach der Berechnung besteht dieses Präparat aus 1 Mol. neutralen und 1 Mol. basischen Salzes,

$$\underbrace{\underbrace{Ur\,Ur}_{Pb}}\qquad\underbrace{Ur}_{Pb}$$

und hat das Atomgewicht $733 \times 3 - 4 + 414 = 2609$.

Diess erfordert in 100 15,860 Pb. Gefunden im Mittel 15,703 Pb.

25) Gechlortes Uromelanin.

Frisch gefälltes und gereinigtes Uromelanin wurde in Wasser vertheilt und mit Chlorgas behandelt. Es wurde bräunlich und war nach dem Filtriren und Waschen in Alkohol beim Kochen löslich. Die vereinigten Lösungen setzten beim Kühlen gelblichrothe amorphe Flocken ab.

a) 0,4558 Grm. im Vacuum getrocknet, gaben 0,7890 Grm. $\mathrm{C}\Theta_2$, gleich 0,2152 C oder 47,2 p.C. C und 0,1816 Grm. $H_3\Theta$, gleich 0,0201 oder 4,4 p.C. H.

Die 47,2 p.C. C führen zum Atomgewicht 915, wenn man noch Uromelanin als 733 darin 36 At. C annimmt. Der Unterschied führt zu 5 At. Chlor.

Atome		p.C.	Gef. a.
C_{36}	432	47,7	47,2
H_{38}	38	4,19	4,4
Cl_5	177,5	19,60	—
N_7	98	—	—
Θ_{10}	160	—	—
	905,5		

Ueber den Ursprung und die physiologische und pathologische Bedeutung des Uromelanins.

Das Uromelanin ist nicht als solches im Harn enthalten, sondern bildet sich durch die Zersetzung (durch Fäulniss oder den Einfluss von Schwefelsäure und Zeit oder Schwefelsäure

Digitized by Google

und Wärme) eines darin enthaltenen complicirten Körpers. Diese Substanz ist das Urochrom oder der Harnfarbstoff. Wenn sich das Urochrom unter dem Einfluss der Fäulniss spaltet, so liefert es nicht unmittelbar Uromelanin, sondern eine weniger oxydirte Substanz von hellgelber Farbe, welche bei Berührung mit Sauerstoff schnell braun wird und während des Eindampfens des faulen Harns an der Luft eine ganz schwarze Farbe annimmt und zum Theil gefällt wird.

Diese melanigene Substanz war es, der in Verbindung mit dem kohlensauren Ammoniak der gefaulte Harn seinen Werth für die Indigofärberei verdankte; das Ammoniak löst den Indigo auf, das Melanigen reducirt ihn; die zu färbenden Gewebe wurden nur eingetaucht und bei späterem Aussetzen an die Luft, nahmen sie die blaue Farbe an. Da 300 Pfund guten gefaulten Harns nöthig gewesen sein sollen (ich kenne den Process nur aus Traditionen), um ein Pfund Indigo zu lösen und zu reduciren, so kann man sich ungefähr einen Begriff von der in dieser Quantität Harn enthaltenen Melanigen-Substanz machen, immer angenommen, dass Melanigen die einzige im faulen Harn enthaltene oxydirbare Substanz ist.

Da das Atomgewicht des Uromelanins von der Formel $C_{36}H_{43}N_7O_{20}$ gleich 733 ist, und da ferner das Uropittin und das Amicholin, beide mit ziemlich hohen Atomgewichten, und vielleicht noch andere lösliche Producte aus dem Urochrom entstehen, so muss diese letztere Substanz ein Atomgewicht besitzen, welches 1000 weit übersteigt. Diess macht es nun ziemlich schwer, nach den gegenwärtigen Ansichten über die Constitution des Eiweisses das Uromelanin für einen Abkömmling dieser Substanz zu halten. Nach den Bestimmungen von Lieberkühn wäre die Formel des Eiweisses $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$. Ein Molekül Uromelanin enthielte daher genau die Hälfte der Anzahl von Kohlenstoffatomen im Eiweiss und beinahe die Hälfte von Stickstoff und Wasserstoff. Nach den Untersuchungen von Schwarzenbach hätte das Eiweiss das Atomgewicht 1672, der Käsestoff aber wäre aus einer Halbirung dieses Atoms entstanden und hätte nur 806. Wäre diese An-

Digitized by Google

sicht richtig, so müsste nach der hier angenommenen Atomzahl für den Schwefel obige Formel für das Eiweiss verdoppelt und die Formel selbst dem Käsestoff zugeschrieben werden. Aber selbst wenn man dem Eiweiss die Atomzahl 3224 beilegte, würde es schwer sein, ein Zersetzungsproduct wie das Urochrom, von wahrscheinlich über 1000 Atomgewicht, daraus herzuleiten. In der That, wenn man bedenkt, wie das Uromelanin selbst mit Metallen Verbindungen liefert, die über 3500 Atomgewicht gehen, muss man verlangen, erst alle möglichen und wahrscheinlichen Verbindungen des Eiweisses zu kennen, ehe man die hier angedeutete Speculation viel weiter führen kann.

Wenn es sich bestätigen sollte, dass dem Hämoglobin das hohe Atomgewicht von über 13000, welches ihm jetzt zuweilen zugeschrieben wird, zukommt, so liesse sich die Ableitung des Urochroms aus diesem Körper vielleicht eher annehmen. Manche Autoren haben die Farbstoffe der Galle von dem Farbstoff des Blutes, den sie als Hämatin definirten, abgeleitet. Die vorgebrachten Gründe für diese Ansicht waren entweder speculativ oder beruhten auf ganz falschen Analysen. Man fand ein wenig Eisen und nahm diess geradezu als Beweis der Gegenwart des Radicals des Hämatins. Ich habe gezeigt, dass der rothe Gallenfarbstoff ein relativ sehr einfacher Körper ist, das Atomgewicht 163 besitzt und sich leicht unter Sauerstoffaufnahme und Kohlensäure-Ausgabe noch weiter vereinfacht. In seinen Krystallen existirt kein Eisen und die Aschen der Metallverbindungen seiner amorphen Modification sind ebenfalls eisenfrei. Ebenso verhalten sich das in der Menschengalle vorherrschende Bilifuscin und andere abgeleitete Körper. In der That, es ist mir kein einziges Factum bekannt, welches erlaubte den Gallenfarbstoff in Beziehung zum Hämatin zu bringen.

Auch das Urochrom kann sicherlich nicht von dem Hämatin abgeleitet werden. Mulder hatte dem Hämatin die Formel (alte Notation) $C_{44}H_{22}N_3O_6Fe$, Atomgewicht = 404 beigelegt. Selbst wenn man diese Formel gemäss der durch das Eisen gegebenen Nothwendigkeit verdoppelt und die ganze Theorie wie folgt berechnet

Digitized by Google

	Atome	p.C.
C_{44}	528	65,35
H_{44}	44	5,44
Fe	56	6,93
N_6	84	10,40
O_6	96	11,88
	808	

so kann darin wegen der Unzulänglichkeit des Stickstoffs noch kein Atom Uromelanin und noch viel weniger ein Atom Urochrom enthalten sein.

Nun erhöhen zwar neuere Autoren, wie Nollet und H. Seyler den Eisengehalt des Hämatins auf 7,28 und 8,96 p.C. und der letztgenannte Schriftsteller stellt geradezu das Atomgewicht des Hämatins von der Formel (alte Notation) $C_{96}H_{51}Fe_3N_6O_{18}$ als durch eine angebliche Verbindung mit Salzsäure festgestellt (Häminkrystalle) als 909 auf. Wegen der ungeraden Anzahl von Eisenatomen lässt sich diese Formel nicht halbiren, sie muss also verdoppelt werden und wird dadurch das problematische salzsaure Hämatin $(2HCl) + (C_{96}H_{102}Fe_3N_{12}O_{18})$. Aus einem solchen Körper nun liesse sich vielleicht das Urochrom ableiten. Doch habe ich Zweifel über die Angabe, dass die Häminkrystalle salzsaures Hämatin seien. Sie mögen, wenn mit Salz dargestellt, Salzsäure enthalten, diess ist aber sicherlich zufällig: denn ich habe Häminkrystalle auf die verschiedenste Weise aus Hämatinlösungen erhalten, in denen Salzsäure sicher nicht gegenwärtig war. Ich neige daher vor der Hand zur Annahme eines niedrigern Atomgewichts für das Hämatin und folglich zur Ansicht hin, dass das Urochrom aus dem Hämatin nicht hergeleitet werden könne. Das Uromelanin ist sicherlich nicht ein Abkömmling des Hämatin, denn es ist sicher eisenfrei. In den anderen Zersetzungsproducten des Urochroms kommt indessen zuweilen, nicht immer, ein wenig Eisen vor, das indessen wegen seiner geringen Menge bis jetzt keine genauere Erklärung zulässt. Sollte diess auf Ableitung vom Blutfarbstoff hindeuten, so liesse sich Folgendes dabei denken. Das Urochrom als Ganzes ist nicht Derivat des Hämatins, sondern des ganzen grossen Atoms Hämoglobin, welches das Hämatin einschliesst. Aehnlich wie das Hämoglobin sich in Eiweiss-

Digitized by Google

körper und eisenhaltiges Hämatin spaltet, so spaltet sich Urochrom in eisenfreies Uromelanin, Omicholin und in einen eisenhaltigen Stoff, der zuweilen in kleiner Menge gefunden wird.

Sollte sich dieser Gedanke als richtig erweisen, so würde die Menge des ausgeschiedenen Urochroms ein Massstab für die Menge des in gegebenen Zeiten zerstörten Hämoglobins abgeben können. Wäre es ferner möglich zu ermitteln, wie viel Uromelanin aus einer gegebenen Menge Urochrom erhalten werden kann, so liesse sich die Menge des Urochroms so lange aus der leicht bestimmbaren Menge des Uromelanins, welche es liefert, feststellen, bis eine directe quantitative Bestimmungsmethode des Urochroms gefunden sein würde.

Vor mehreren Jahren wurden im Hospital zu Prag Untersuchungen angestellt, welche es wahrscheinlich machten, dass Melanigen oder Uromelanin constant in melanotischen Geschwülsten, namentlich in derartigen Krebsen vorkommen. Das „Melanin" freilich, welches die Prager Beobachter aus dem Harn von Kranken erhielten, die an melanotischen Geschwülsten oder Krebsen litten, ist weiter nichts, als das aus jedem Harn zu erhaltende Uromelanin. Da diese Forscher indessen angeben, dieselbe Substanz aus den Geschwülsten selbst dargestellt zu haben, so ist damit eine wichtige Forschung angeregt.

Heintz hat indessen das Pigment aus einer melanotischen Geschwulst mit dem nachstehenden Resultat untersucht, welches keinen Vergleich des Pigments mit Uromelanin gestattet.

C	53,44
H	4,02
N	7,1
O	35,44

Interessant ist der folgende Vergleich der Zusammensetzung und Theorie des normalen Uromelanins, wie ich es beschrieben habe, mit der Zusammensetzung des schwarzen Pigments oder Melanins der Choroidea, welche Scherer ermittelt hat.

Digitized by Google

	Melanin des Auges	Uromelanin	Theorie des Uromelanin
C	58,28	57,21	58,93
H	5,92	5,74	5,86
N	13,77	12,88	13,36
O	22,03	24,17	21,85
	100,00	100,00	100,00

Das Augenmelanin nähert sich in seiner Zusammensetzung sowohl der Empirie, als der aus seinen Verbindungen berechneten Theorie des Uromelanins. Später wurde das Pigment der Choroidea von Rosow mit dem folgenden Resultat untersucht:

C	54,0
H	5,3
N	10,1
O	30
Asche	0,6

Diese Zahlen nähern sich den von Heintz für das Melanin aus einer Geschwulst gefundenen mehr, als den Resultaten Scherer's. Doch war das Präparat offenbar unrein und verdient daher diese Angabe nicht dasselbe Vertrauen, wie die Analysen Scherer's.

Mit den obigen Reminiscenzen wird das Material für Betrachtungen so ziemlich erschöpft sein. Es ist daher sicher, dass nur die umfassendsten Forschungen auf diesem Gebiete zu weiteren physiologisch und pathologisch wichtigen Aufschlüssen führen können.

XXXIX.

Ueber isomere Di- und Trichlortoluole.

Von

F. Beilstein und A. Kuhlberg.

(Bullet. de l'acad. des scienc. de St. Pétersbourg t. 12, p. 547.)

In einer früheren Abhandlung*) wurde die merkwürdige Beobachtung mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol *zwei* isomere Verbindungen entstehen, insofern bei

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 332.

Digitized by Google

Siedehitze das Chlor den Wasserstoff im Methyl des Toluols ersetzt, in der Kälte, oder bei Gegenwart von Jod hingegen, das Chlor an die Stelle des Wasserstoffs im Phenyl des Toluols tritt. Die Theorie liess demnach *drei* isomere Formen des *Bichlortoluols* und *vier* Formen für jedes folgende Substitutionsproduct voraussehen *). Um die Einzeldarstellung aller dieser isomeren Modificationen zu ermöglichen, war durch den Versuch zu entscheiden, ob die bei der Darstellung des Monochlor-Toluols gemachten Erfahrungen sich auch auf die Darstellung der höher gechlorten Substitutionsproducte anwenden lassen würden. Das Experiment hat dieses bestätigt. *Gegen Chlor verhalten sich die Chlorderivate des Toluols, wie Toluol selber.* Gleichgültig *wie viel* und *wo* das Toluol schon Chlor enthält, lässt man in der Siedehitze Chlor auf das Derivat einwirken, so findet eine Vertretung des Wasserstoffs im *Methyl*, bei Gegenwart von Jod aber im *Phenyl* des Toluols statt. Die Reindarstellung aller isomeren Formen des gechlorten Toluols bietet demnach keine Schwierigkeiten. Wie man leicht einsieht, kann die Darstellung mehrerer Isomeren auf zweierlei Weise stattfinden. Das *gechlorte Benzylchlorid* $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ z. B. wird sich, vom *Chlorbenzyl* ausgehend, durch Behandeln mit Chlor bei Gegenwart von Jod oder aus *Chlortoluol,* $C_6H_4Cl.CH_3$, darstellen lassen, durch Einwirken von Chlor in der Siedhitze darauf, u. s. w. Wir wollen hier schon die vorläufige Mittheilung machen, dass sich das oben Gesagte nicht allein auf Di- und Trichlortoluole beschränkt. Ganz nach demselben Schema lassen sich *Tetra-Chlortoluol* u. s. w. in allen isomeren Formen darstellen, worüber in einer besonderen Abhandlung berichtet werden soll.

I. Isomere Dichlortoluole von E. Neuhof.

Von den *drei* der Theorie nach möglichen Formen des Dichlortoluols

$C_6H_5(CHCl_2)$	$C_6H_4Cl(CH_2Cl)$	$C_6H_3Cl_2(CH_3)$
Bittermandelöl-Chlorid	Gechlortes Benzylchlorid	Dichlortoluol

ist die *erste* die bekannteste. Sie wurde durch Behandeln von Bittermandelöl mit Phosphorchlorid erhalten. Sie ent-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 340.

Digitized by Google

steht leicht rein, sobald Chlor in siedendes Toluol geleitet wird. — Die *zweite* Form, obgleich früher zuweilen beobachtet, konnte bisher nicht rein erhalten werden. Sie entsteht leicht durch Behandeln des Chlortoluols mit Chlor in der Siedhitze oder durch Einwirkung von Chlor, bei Gegenwart von Jod, auf Chlorbenzyl. Das eigentliche *Dichlortoluol* endlich entsteht durch Einwirken von Chlor auf Toluol, bei Gegenwart von Jod.

1) *Dichlortoluol*, $C_6H_3Cl_2 . CH_3$.

Dieser Körper entsteht leicht, sobald in mit etwas Jod versetztes Toluol die erforderliche Menge Chlor geleitet wird. Es ist hierbei ganz gleichgültig, ob sich die Flüssigkeit dabei erhitzt oder nicht, das Chlor vertritt, bei Gegenwart von Jod, selbst in erhöhter Temperatur nur den Wasserstoff des Phenyls. Keine Spur Chlor gelangt in das Methyl des Toluols. Um sich von dem Gange der Substitution zu überzeugen und nicht unnütze Zeit durch Fractioniren zu verlieren, giebt man eine gewogene Menge Toluol in einen tarirten Kolben und wägt den Kolben von Zeit zu Zeit. Um in $C_7H_6Cl_2$ überzugehen, müssen 100 Th. C_7H_8 um 75 Th. an Gewicht zunehmen. Man wäscht dann das Product zunächst mit Wasser, dann mit Kalilauge, entwässert über Chlorcalcium und scheidet das bei 196° siedende Dichlortoluol durch wiederholtes Fractioniren ab.

0,2662 Grm. gaben 0,470 AgCl.

		Ber.	Gef.
C_7H_6	90	55,9	—
Cl_2	71	44,1	43,7
	161	100,0	

Das *Dichlortoluol* ist eine bei 196° vollkommen unzersetzt siedende Flüssigkeit. Es hat fast denselben Geruch wie Monochlortoluol und zeichnet sich durch eine hohe Indifferenz aus. Alkoholische Lösungen von Aetzkali oder von Schwefelkalium sind ohne alle Wirkung darauf. Von Chromsäure wird das Dichlortoluol nur sehr langsam angegriffen. Man erhält *Para-Dichlorbenzoësäure* (Dichlordracylsäure)

$$C_6H_3Cl_2 . CO_2H,$$

über welche an einer anderen Stelle berichtet werden soll.

Digitized by Google

2) *Gechlortes Benzylchlorid*, $C_6H_4Cl.CH_2Cl$.

Das Auftreten dieses Körpers ist schon früher beobachtet, der Körper selbst aber nie rein dargestellt worden. Beim Behandeln des *früher* Dichlortoluol genannten Products der Einwirkung von Chlor auf Toluol mit alkoholischem KHS wurden schöne Krystalle erhalten, welche der Formel

$$C_7H_7ClS = C_6H_4Cl.CH_2HS$$

entsprachen *). Ebenso beobachtete Naquet **) beim Behandeln seines Dichlortoluols mit alkoholischem Kali die Bildung einer bei 218° siedenden Flüssigkeit, $C_6H_4Cl.CH_2C_2H_5O$. Diese Derivate deuten auf das Vorhandensein der Verbindung $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ im sogenannten Dichlortoluol, die Verbindung selbst konnte aber nicht daraus abgeschieden werden.

In reines, bei 176° siedendes Benzylchlorid, $C_7H_7Cl = C_6H_5CH_2Cl$, giebt man etwas Jod und leitet die erforderliche Menge Chlor ein. Man wäscht dann mit Kali, entwässert und fractionirt. Man erhält sehr bald ein constant bei 213 bis 214° siedendes Präparat.

Genau derselbe Körper entsteht, wenn man in zum Sieden erhitztes Chlortoluol, $C_6H_4Cl.CH_3$, die erforderliche Menge Chlor einleitet und fractionirt. Diese Methode ist entschieden der ersteren vorzuziehen. Durch die Gegenwart des Jods entstehen fast regelmässig geringe Mengen von jodirten Verbindungen, die dem Präparate äusserst hartnäckig anhängen. So ist es auch schwer, ein absolut jodfreies Monochlortoluol darzustellen. Wir haben unser Präparat meist so oft in Sonne gestellt, bis dasselbe dadurch sich nicht mehr röthete. Wird nun das so gereinigte Chlortoluol in der *Siedhitze* mit Chlor behandelt, so wird dadurch die letzte Spur des beigemengten Jodids um so leichter entfernt. Daher ist das aus Chlortoluol dargestellte gechlorte Benzylchlorid schneller und leichter rein zu erhalten, als das aus Chlorbenzyl bereitete. Wir haben uns übrigens durch ein vergleichendes Studium überzeugt, dass die auf beide Arten erhaltenen Körper $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ vollkommen identisch sind.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **116**, 346.

**) Daselbst, Suppl. II, 250.

Digitized by Google

0,2163 Grm. gaben 0,414 CO_2 und 0,083 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	52,2	52,2
H_6	6	3,7	4,2
Cl_2	71	44,1	—
	161	100,0	

Das *gechlorte Benzylchlorid*, C_7, siedet unter geringer Zersetzung bei 213—214°. Sein Dampf reizt die Augen zu Thränen. Es enthält *ein* Chloratom fest gebunden, während das andere so leicht doppelte Zersetzungen eingeht, wie das Chlor im Chlorbenzyl. Man kann diesen Körper betrachten als den salzsauren Aether eines gechlorten Alkohols, des *Parachlor-Benzylalkohols*, und in der That lässt sich dieser Alkohol sehr leicht aus dem gechlorten Benzylchlorid bereiten. Erhitzt man letzteres mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat, so bildet sich leicht *essigsaurer Parachlor-Benzyläther*, der, durch ein Alkali verseift, *Parachlor-Benzylalkohol* liefert. Durch Oxydation mit Chromsäure geht gechlortes Benzylchlorid leicht in die zugehörige *Parachlor-Benzoësäure* über.

$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + O_2 = C_6H_4Cl.COHO + HCl;$$
$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + K.C_2H_3O_2 = C_6H_4Cl.CH_2C_2H_3O_2 + KCl;$$
$$C_6H_4Cl.CH_2C_2H_3O_2 + KHO = C_6H_4Cl.CH_2HO + K.C_2H_3O_2.$$

Durch Behandeln des gechlorten Benzylchlorids mit alkoholischen Lösungen von KHS oder KCN werden leicht doppelte Umsetzungen erhalten:

$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + KHS = C_6H_4Cl.CH_2.HS + KCl;$$
$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + KCN = C_6H_4Cl.CH_2CN + KCl.$$

Der Körper $C_6H_4Cl.CH_2CN$ ist natürlich das Nitril einer *gechlorten Alphatoluylsäure:*

$$C_6H_4Cl.CH_2CN + 2H_2O = C_6H_4Cl.CH_2COHO + NH_3.$$

3) *Bittermandelöl-Chlorid*, $C_6H_5CHCl_2$.

Dass sich dieser Körper bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol bildet, ist schon früher*) beobachtet worden. In letzter Zeit hat Limpricht**) dieselbe Thatsache in eingehender Weise bestätigt. Doch ist es ihm, so wenig wie

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **116**, 338.

) Daselbst **139, 318.

Digitized by Google

seinen Vorgängern *), gelungen, das Bittermandelöl-Chlorid aus dem gechlorten Toluol rein abzuscheiden. Nichts ist aber einfacher, als sich aus Toluol chemisch reines Bittermandelöl-Chlorid pfundweise darzustellen. Man braucht nur in *zum Sieden erhitztes* Toluol so lange Chlor einzuleiten, bis je 100 Th. desselben ein Gewicht von 175 Th. angenommen haben, und dann zu fractioniren. Es gelingt sehr bald, ein Product von ganz constantem Siedepunkt abzuscheiden.

0,2374 Grm. eines bei 206° siedenden Präparats gaben 0,426 AgCl.

		Ber.	Gef.
C_7H_6	90	55,9	—
Cl_2	61	44,1	44,5
	151	100,0	

Die Siedepunktangaben des Bittermandelöl-Chlorids schwanken etwas, indessen nicht mehr, als stets uncorrigirte Siedepunkte bei so hoch siedenden Körpern differiren. Je nach dem Thermometer, den Dimensionen der Retorten, ist natürlich der herausragende Quecksilberfaden ein verschiedener. So fanden wir für aus Bittermandelöl dargestelltes Chlorid den Siedepunkt 202° (in einer kleinen Retorte) und für aus Toluol dargestelltes Chlorid (in grösseren Retorten beobachtet) 204 und 206°. Limpricht giebt den corrigirten Siedepunkt 207° (aus Bittermandelöl bereitet).

Natürlich besitzt das aus Toluol dargestellte Bittermandelöl-Chlorid alle Eigenschaften des aus Bittermandelöl erhaltenen. Erhitzt man es z. B. mit essigsaurem Silber, so erhält man den durch seine Krystallform so ausgezeichneten essigsauren Benzoläther Wicke's **), den letzterer zuerst aus Bittermandelöl dargestellt hat. Es gelang indessen nur auf Umwegen, diesen Körper krystallisirt zu erhalten. Man erinnert sich, dass auch A. Engelhardt ***) das essigsaure Benzol nur in Form eines Oeles erhielt.

Bittermandelöl-Chlorid (aus Toluol) wurde mit trocknem essigsauren Silber längere Zeit auf 130—150° erhitzt, das

*) Vgl. Naquet, Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 250 u. 259.
) Ann. d. Chem. u. Pharm. **102, 366.
***) Petersb. Akad. Bull. **16**, 49.

Digitized by Google

Product mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und das rückständige Oel, weil chlorhaltig, noch ein zweites Mal mit essigsaurem Silber erhitzt. Das jetzt durch Aether ausgezogene Oel erstarrte selbst bei 20° nicht. Als es aber bei dieser Temperatur mit einem noch von der Arbeit Wicke's herrührenden Krystall von essigsaurem Benzoläther in Berührung gebracht wurde, erstarrte sofort die ganze Flüssigkeit krystallinisch. Die zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle wurden mehrmals aus Aether umkrystallisirt und dabei die bekannten ausgezeichneten Schwalbenschwanzkrystalle erhalten. Durch zu rasches Verdunsten der Lösungen werden meist nur kleine Blättchen erhalten. Zuweilen scheiden sich aber aus der alkoholischen Lösung noch schönere Krystalle ab, wie aus der ätherischen.

0,2188 Grm. gaben 0,5078 CO_2 und 0,1166 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{11}	132	63,5	63,3
H_{12}	12	5,7	5,9
O_4	64	30,8	—
	208	100,0	

Der *essigsaure Benzoläther*, $\left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} O_2$, richtiger gesagt das *essigsaure Bittermandelöl*,

$$C_6H_5 . CH(C_2H_3O_2)_2,$$

schmilzt bei 43—44°. Diese Beobachtung wurde an Präparaten von den verschiedensten Darstellungen bestätigt gefunden. Wicke giebt 36° an, Limpricht*) 39—45° und circa 48°. Die Behauptung Wicke's, essigsaures Bittermandelöl sei nicht unzersetzt flüchtig, können wir nicht vollkommen bestätigen. Unser Präparat ging bei 220° zum grössten Theil unzersetzt über. Das ölige Destillat erstarrte nach dem Waschen mit Sodalösung, und es konnten leicht die bei 43—44° schmelzenden Krystalle des essigsauren Bittermandelöls daraus gewonnen werden. Wahrscheinlich wird sich bei völligem Abschluss von Feuchtigkeit die Verbindung ganz unzersetzt destilliren lassen.

Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, zerfällt

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 321.

Digitized by Google

bekanntlich das Bittermandelöl-Chlorid in Salzsäure und Bittermandelöl. (Cahours, Limpricht)

$$C_6H_5 . CHCl_2 + H_2O = C_6H_5 . CHO + 2HCl.$$

II. Isomere Trichlortoluole.

Die Theorie deutet 4 Formen eines Trichlortoluols an:

$C_6H_2Cl_3 . CH_3$	$C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl$	$C_6H_4Cl . CHCl_2$	$C_6H_5 . CCl_3$
Trichlortoluol	Bichlorbenzyl-chlorid	Gechlortes Bittermandelöl-Chlorid	Benzotrichlorid

Wie nun leicht begreiflich ist, werden in der *ersten* Verbindung alle 3 Chloratome gleich fest gebunden gehalten, während in der *zweiten* nur zwei Chloratome der Wirkung der Reagentien Widerstand entgegen setzen und in der *dritten* nur eins. In der *vierten* Verbindung endlich treten alle 3 Chloratome mit Leichtigkeit aus.

Alle vier isomeren Formen lassen sich leicht und willkührlich hervorbringen. Lässt man 6 At. Chlor auf 1 Mol. Toluol, bei Gegenwart von Jod, einwirken, so entsteht nur *Trichlortoluol*, ohne jede Spur einer isomeren Beimengung. Noch leichter rein erhält man *Benzotrichlorid*, sobald man das Chlor auf erhitztes Toluol wirken lässt. — Das *Bichlorbenzylchlorid* lässt sich darstellen, indem man in siedendes Dichlortoluol Chlor einleitet, oder indem man Chlorbenzyl mit Chlor, bei Gegenwart von Jod, behandelt. — Das *gechlorte Bittermandelöl-Chlorid* endlich erhält man durch Chloriren von Bittermandelöl-Chlorid, bei Gegenwart von Jod, oder durch Chloriren von zum Sieden erhitzten Monochlortoluol.

1) *Trichlortoluol*, $C_6H_2Cl_3 . CH_3$.

Diesen Körper, den Limpricht*) zuerst rein dargestellt hat, kann man in beliebiger Menge rein erhalten, sobald man in mit Jod versetztes Toluol so lange Chlor einleitet, bis je 100 Th. Toluol ein Gewicht von 212,5 Theilen angenommen haben. Man schüttelt mit Kali, entwässert und fractionirt. Sollten die bei 235—240° siedenden Antheile nicht sofort erstarren, so kühlt man die Flüssigkeit durch Eis ab, bringt die erstarrende Masse rasch auf ein Filter, presst kalt ab und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **189**, 326.

Digitized by Google

köystallisirt aus Alkohol um. Wir können in Betreff dieses Körpers alle Angaben Limpricht's bestätigen.

Trichlortoluol siedet vollkommen unzersetzt bei 235° und schmilzl bei 76°. Es zeichnet sich durch grosse Beständigkeit und hohe Indifferenz aus. Die gewöhnlichen Reagentien wirken auf diesen Körper nicht ein. Nach Limpricht wird er durch Wasser selbst bei 200 — 220° nicht verändert. Nach Janasch*) oxydirt ihn concentrirte Chromsäure zu *Trichlordracylsäure*, $C_7H_3Cl_3O_2$

$$C_6H_2Cl_3 . CH_3 + O_3 = C_6H_2Cl_3 . COHO + H_2O.$$

Diese Reaction zeigt deutlich, wie *alle drei* Chloratome im Trichlortoluol gleichmässig festgehalten werden.

2) *Bichlorbenzyl-Chlorid*, $C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl$.

Man erhält diesen Körper, indem man in mit Jod versetztes Benzylchlorid, $C_6H_5 . CH_2Cl$, Chlor einleitet, oder zweckmässiger, indem man Dichlortoluol in der Siedehitze mit Chlor behandelt. Die Reinigung des Productes geschieht in der schon mehrfach angedeuteten Weise

0,4248 Grm. gaben 0,683 CO_2 und 0,1215 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	42,9	43,8
H_5	5	2,6	3,2
Cl_3	106,5	54,5	—
	195,5	100,0	

Das *zweifach gechlorte Benzylchlorid* siedet ohne Zersetzung bei 241°. Es geht leicht doppelte Zersetzungen ein und tauscht dabei sein eines im Methyl stehendes Chloratom um. Erhitzt man es z. B. mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat, so scheidet sich bald KCl ab und es bildet sich *essigsaurer Paradichlorbenzyl-Aether:*

$$C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_6H_3Cl_2 . C_2H_3O_2 + KCl.$$

3) *Gechlortes Bittermandelöl-Chlorid*, $C_6H_4Cl . CHCl_2$.

Diese Verbindung entsteht, sobald man in mit Jod versetztes Bittermandelöl-Chlorid Chlor einleitet. Wir haben zu unseren Versuchen Bittermandelöl-Chlorid, aus Bittermandelöl und aus Toluol dargestellt, angewendet und natürlich völlig übereinstimmende Resultate erhalten. Da während der Ope-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **142**, 301.

Digitized by Google

ration, namentlich auch beim Fractioniren, ein Theil des Productes sich durch beigemengte Feuchtigkeit nach der Gleichung zersetzt:

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2O = C_6H_4Cl.CHO = 2HCl,$$

d. h. in Salzsäure und *Parachlor-Benzaldehyd*, so ist das rohe Product mit letzterem und mit dessen Zersetzungsproducten verunreinigt. Man muss desshalb die auf einen constanten Siedepunkt gebrachte Flüssigkeit zunächst mit wässerigem Ammoniak schütteln und dann mit einer Lösung von Natriumbisulfit, um den beigemengten Aldehyd zu entfernen. Trotzdem ist es uns nicht gelungen, ein vollkommen chemisch reines Präparat zu erzielen: dasselbe enthielt noch Spuren einer Beimengung, deren Natur uns fremd geblieben ist.

1) 0,3425 Grm. gaben 0,515 CO_2 und 0,090 H_2O.
2) 0,350 Grm. gaben 0,5365 CO_2 und 0,1065 H_2O.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C_7	84	42,9	41,0	41,8
H_5	5	2,6	2,9	3,4
Cl_8	106,5	54,5	—	—
	195,5	100,0		

Das *gechlorte Bittermandelöl-Chlorid* siedet unzersetzt und ganz constant bei 234°. Bei unseren Versuchen wandten wir zuerst aus Bittermandelöl bereitetes Chlorid an. Da uns desshalb davon jedoch nur eine verhältnissmässig sehr geringe Menge zu Gebote stand, die Destillationen ausserdem in kleinen Retorten vorgenommen wurden, so erklärt es sich, dass wir den Siedepunkt anfangs erheblich zu niedrig fanden *). Ein constanter Siedepunkt konnte überhaupt nicht beobachtet werden, wir fanden nur, dass die Fraction 220—230° viel erheblicher ausfiel, als die zwischen 210—220° und 230—240°. Erst beim Operiren mit aus Toluol dargestelltem Chlorid konnten wir den Körper in erheblicher Menge bereiten. Die kleine Menge des aus Bittermandelöl dargestellten Chlorides,

$$C_6H_4Cl.CHCl_2$$

reichte jedoch vollkommen aus, um seine Identität mit dem aus Toluol erhaltenen Präparate festzustellen.

*) Vergl. unsere vorläufige Notiz. Zeitschr. f. Chem. 1867, 513.

Digitized by Google

Erhitzt man gechlortes Bittermandelöl-Chlorid mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 170°, so zerfällt es vollständig in Salzsäure und den *Aldehyd* der *Para-Chlorbenzoësäure*:

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2O = C_6H_4Cl.CHO + 2HCl.$$

Mit Chromsäurelösung gekocht, bildet sich leicht *Para-Chlorbenzoësäure:*

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2O + O = C_6H_4Cl.CO_2H + 2HCl.$$

Das Product der Einwirkung von Chromsäure wurde filtrirt, das Unlösliche anhaltend mit Sodalösung ausgekocht, die Sodalösung mit Salzsäure gefällt und die gehörig gewaschene Säure in das Calciumsalz verwandelt. Es wurde ein Calciumsalz erhalten, dass dieselbe Krystallform, Löslichkeit und denselben Krystallwassergehalt zeigte, wie *parachlorbenzoësaures Calcium.*

1) 0,952 Grm. aus Bittermandelöl bereitet, verloren bei 150° 0,126 H_2O und gaben 0,127 CaO.
2) 1,018 Grm. ebenso verloren bei 150° 0,1355 H_2O.
3) 0,487 Grm., aus Chlortoluol dargestellt, verloren bei 150° 0,063 H_2O und gaben 0,069 CaO.
4) 1,455 Grm., mit aus Toluol dargestelltem Bittermandelöl-Chlorid bereitet, verloren bei 150° 0,1865 H_2O und gaben 0,200 CaO.

		Ber.	Gef.			
			1.	2.	3.	4.
$(C_7H_4ClO_2)_2Ca$	351	86,7	—	—	—	—
$3H_2O$	54	13,3	13,2	13,3	12,9	12,8
	405	100,0				

		Ber.	Gef.		
			1.	3.	4.
$(C_7H_4ClO_2)_2$	311	88,6	—	—	—
Ca	40	11,4	11,0	11,6	11,3
	351	100,0			

Trotz der genauen Uebereinstimmung der analysirten Salze mit parachlorbenzoësaurem Calcium ist die daraus abgeschiedene Parachlorbenzoësäure doch nicht vollkommen rein, da sie einen viel zu niedrigen, meist bei 206° statt bei 236° beobachteten Schmelzpunkt zeigte. Doch genügte es, die Säure in Ammoniak zu lösen, die stark verdünnte Lösung mit Salzsäure zu fällen und dieses Reinigungsverfahren einige

Digitized by Google

Male zu wiederholen, um reine, bei 236° schmelzende *Parachlorbenzoësäure* zu erhalten. Die letzten Mutterlaugen der Calciumsalze lieferten eine geringe Menge eines viel leichter löslichen Salzes, dessen Säure einen sehr niederen Schmelzpunkt zeigte. Diese fremde Säure verdankt offenbar ihre Entstehung der kleinen Beimengung in unserem gechlorten Bittermandelöl-Chlorid Nur die Säure aus mit Chlortoluol bereitetem Chlorid zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt (s. Analyse 3). Lässt man nämlich auf Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ in der Siedehitze Chlor einwirken, so bildet sich natürlich gechlortes Bittermandelöl-Chlorid.

Die Thatsache, dass im *gechlorten* Bittermandelöl-Chlorid das Chlor sich an derselben Stelle befindet, wie in der Parachlorbenzoësäure, erscheint uns sehr bemerkenswerth. Wie wir nämlich unten zeigen werden, entsteht beim *Nitriren* des Bittermandelöl-Chlorids ein Körper $C_7H_5(NO_2)Cl_2$, der mit Chromsäure oxydirt, nicht *Paranitro-Benzoësäure* liefert, wie man nach Obigem vermuthen sollte, sondern *gewöhnliche Nitrobenzoësäure*. Wir haben daher den interessanten Fall vor uns, dass in den Substitutionsproducten eines und desselben Körpers das Chlor und die Nitrogruppe *verschiedene* Stellen einnehmen. Bis jetzt galt es als Regel, dass die Substitution stets an einerlei Stelle erfolgt, d. h., dass also die Nitrobenzoësäure die Nitrogruppe genau an derselben Stelle enthält, wie die Chlorbenzoësäure das Chlor u. s. f. Da nun ferner Bittermandelöl durch directe Reduction von Benzoësäure entsteht, so haben wir im vorliegenden Falle zum ersten Male die Möglichkeit vor uns, aus einer Stammsubstanz nicht nur die normale Reihe von Substitutionsproducten darzustellen, sondern auch die Parallelreihe der *Para*derivate. Es ist dieses die erste Ausnahme einer früher aufgestellten Regel*), der zufolge nämlich aus Benzoësäure oder einem Benzoësäure liefernden Körper stets einerlei Chlorbenzoësäure entsteht. Einen noch viel einfacheren Weg zur Darstellung der *Para*derivate aus einer Stammsubstanz werden wir in einer späteren Abhandlung bekannt machen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **133**, 252.

Digitized by Google

4) *Benzotrichlorid*, $C_6H_5CCl_3$.

Dieses ist die einzige, schon früher bekannte Form des dreifach gechlorten Toluols. Schischkoff und Roesing*) stellten dieselbe zuerst dar durch Behandeln von Chlorbenzoyl mit Phosphorpentachlorid. Limpricht**) untersuchte diesen Körper in der letzten Zeit genauer und beobachtete die Bildung desselben bei der Einwirkung von Chlor auf Bittermandelölchlorid und beim Behandeln des Toluols mit Chlor. Jedoch gelang es ihm nicht, auf letzterem Wege den Körper rein zu isoliren. Nichts ist indessen einfacher, als sich pfundweise vollkommen reines Benzotrichlorid darzustellen. Man braucht nur in siedendes Toluol so lange Chlor einzuleiten, bis der das Toluol enthaltende Kolben nicht mehr an Gewicht zunimmt. Schon nach kurzem Fractioniren gewinnt man leicht ein constant bei 213—214° siedendes Product. Dasselbe ist reines *Benzotrichlorid.*

0,487 Grm. gaben 0,7655 CO_2 und 0,123 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	42,9	42,8
H_5	5	2,6	2,8
Cl_3	106,5	54,5	—
	195,5	100,0	

Dieser Körper besitzt alle für das Benzotrichlorid angegebenen Eigenschaften. Erhitzt man ihn z. B. mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so zerfällt er vollständig in Salzsäure und *Benzoësäure:*

$$C_6H_5 . CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5 . CO_2H + 3HCl.$$

Die abgeschiedene Säure war reine Benzoësäure. Sie schmolz bei 121°, und das aus derselben dargestellte Calciumsalz besass Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung des benzoësauren Calciums.

1,231 Grm. verloren bei 150° 0,1975 H_2O und gaben 0,2055 CaO.

		Ber.	Gef.
$(C_7H_5O_2)_2Ca$	282	83,9	—
$3H_2O$	54	16,1	16,0
	336	100,0	

*) Jahresber. f. Chem. 1858, 279.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **135, 80 und **139**, 323.

Digitized by Google

		Ber.	Gef.
$(C_7H_5O_2)_2$	242	85,8	—
Ca	40	14,2	14,2
	282	100,0	

Kocht man das Benzotrichlorid mit Chromsäurelösung, so wird ebenfalls sehr bald Benzoësäure gebildet, welche indessen, in Folge der gleichzeitig frei werdenden Salzsäure, durch Chlorbenzoësäure verunreinigt ist.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass mit der Bildung von Benzotrichlorid die Wirkung des Chlors auf *siedendes* Toluol beendet zu sein scheint. Wir haben bei weiterem Behandeln des Benzotrichlorids mit Chlor in der Siedehitze keine Gewichtszunahme mehr bemerkt. Vielleicht dass bei sehr anhaltender Einwirkung, etwa unter Beihülfe des Sonnenlichts, eine weitere Substitution des Chlors in der Siedehitze ermöglicht werden kann. Jedenfalls geht sie unter gewöhnlichen Umständen nur mit grösster Schwierigkeit vor sich. Es erklärt sich daraus die Leichtigkeit, mit der Benzotrichlorid aus Toluol dargestellt werden kann. Es bestätigt dieses ferner die im Eingange aufgestellte Behauptung, dass beim Behandeln von Toluol und gechlortem Toluol mit Chlor in der Siedehitze das Chlor stets den Wasserstoff des Methyls im Toluol ersetzt. Da mit der Bildung des Benzotrichlorids aller Wasserstoff des Methyls ersetzt ist, so kann folglich das Chlor bei Siedehitze keine weitere Wirkung ausüben. Man braucht aber natürlich nur Jod hinzuzufügen, um sofort eine weitere Substitution zu bewirken. Dieses Mal aber natürlich im Kern. Die hierbei entstehenden Körper sollen später beschrieben werden.

Nach dem Obigen ist es begreiflich, dass die Angaben von Naquet*) über *Trichlortoluol* wenig Werth besitzen. Dieser Chemiker hatte es augenscheinlich mit Gemengen zu thun.

III. Zur Kenntniss der Nitrobenzoëreihe.

Im *Monochlortoluol* $C_6H_4Cl.CH_3$ steht das Chlor an einer anderen Stelle als in der *Chlorbenzoësäure*,

$$C_6H_4Cl.CO_2H,$$

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 2, S. 248, 249 u. 258.

Digitized by Google

insofern Ersteres bei der Oxydation mit Chromsäure nicht in Chlorbenzoësäure, sondern in die damit isomere *Parachlorbenzoësäure* übergeht. Da nun Benzoësäure sich vom Toluol nur dadurch unterscheidet, dass in Ersterer der Wasserstoff im Methyl des Toluols durch Sauerstoff vertreten ist, so ist es klar, dass die Natur der diesen Wasserstoff vertretenden Elemente von wesentlichem Einfluss ist auf die Stellung der substituirenden Elemente oder Gruppen im Kern des Toluols oder seiner Derivate. Diess veranlasste uns, die Substitutionsproducte einiger anderen Toluolderivate genauer zu untersuchen.

1) *Nitrirtes Benzotrichlorid,* $C_6H_4(NO_2).CCl_3$.

Höchst concentrirte Salpetersäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig auf Benzotrichlorid ein. Als das Product in Wasser gegossen wurde, schied sich eine feste Masse ab, die sich bei näherer Untersuchung als *Nitrobenzoësäure* erwies. Wir hatten daher nicht das dem Benzotrichlorid entsprechende Nitroproduct erhalten, weil dasselbe, vielleicht durch die Heftigkeit der Reaction bedingt, offenbar durch Wasser sofort eine weitere Zersetzung erfahren hatte:

$$C_6H_4(NO_2)CCl_3 + 2H_2O = C_6H_4(NO_2).CO_2H + 3HCl.$$

Die abgeschiedene Säure wurde an Baryt gebunden und das Baryumsalz zweimal umkrystallisirt. Es zeigte jetzt Krystallform, Löslichkeit und Wassergehalt des *nitrobenzoësauren Baryums.*

1,220 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 150° 0,1555 H_2O.

		Ber.	Gef.
$2(C_7H_4NO_4)$	332	61,4	—
Ba	137,2	25,3	—
$4H_2O$	72	13,3	12,8
	541,2	100,0	

Aus den Mutterlaugen des Baryumsalzes haben wir eine geringe Menge *Parachlorbenzoësäre* abscheiden können, deren Bildung durch eine secundäre Wirkung der freiwerdenden Salzsäure leicht erklärlich ist. Wir werden in der That später zeigen, dass beim Chloriren des Benzotrichlorids ein Derivat der Parachlorbenzoësäure entsteht.

Digitized by Google

2) *Nitrirtes Bittermandelöl-Chlorid*, $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$.

Da sich bekanntlich*) beim Nitriren des *Chlorbenzyls* $C_6H_5.CH_2Cl$ ein Derivat der *Paranitrobenzoësäure* bildet, *Benzotrichlorid* aber, wie wir eben sahen, ein Derivat der gewöhnlichen *Nitrobenzoësäure* liefert, so war es interessant, die Wirkung der Salpetersäure auf das zwischen beiden stehende Bittermandelöl-Chlorid zu untersuchen. Weil wir beim Chloriren dieses Körpers ein Derivat der *Para*chlorbenzoësäure erhalten hatten, erwarteten wir hier ein Derivat der *Para*nitrobenzoësäure. Indessen zeigte der Versuch, dass doch nur ein Abkömmling der gewöhnlichen *Nitrobenzoësäure* sich gebildet hatte.

Reines, aus Bittermandelöl bereitetes Chlorid,

$$C_6H_5.CHCl_2,$$

wurde tropfenweise in höchst concentrirte Salpetersäure eingetragen. Es trat eine lebhafte Reaction ein, die durch Abkühlen gemässigt wurde. Nach Beendigung derselben wurde die Flüssigkeit in viel Eiswasser gegossen, wodurch sich ein schweres Oel abschied. Dieses Oel ist offenbar der Nitrokörper $C_6H_4(NO_2)CHCl_2$, doch gelang es uns nicht, denselben vollkommen rein zu gewinnen. Das Oel schied nämlich nichts Festes ab und zersetzte sich bei der Destillation zum grössten Theile. Wir haben daher auf eine fernere Reinigung des Oeles verzichtet und dasselbe sofort mit Chromsäurelösung behandelt. Die dadurch gewonnene Säure wurde an Baryt gebunden und das Baryumsalz durch Umkrystallisiren gereinigt. Wir erhielten so reines *nitrobenzoësaures Baryum:*

$$C_6H_4(NO_2)CHCl_2 + H_2O + O = C_6H_4(NO_2)CO_2H + 2HCl.$$

0,5155 Grm. lufttrocken verloren bei 170° 0,0655 H_2O und gaben 0,222 $BaSO_4$.

		Ber.	Gef.
$(C_7H_4NO_4)_2Ba$	469,2	86,7	—
$4H_2O$	72	13,3	12,7
	541,2	100,0	

		Ber.	Gef.
$2(C_7H_4NO_4)$	332	70,8	—
Ba	137,2	29,2	29,0
	469,2	100,0	

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **189**, 338.

Digitized by Google

Die aus dem Baryumsalze abgeschiedene Säure zeigte alle Eigenschaften der gewöhnlichen *Nitrobenzoësäure.*

3) *Nitrobittermandelöl,* $C_6H_4(NO_2).COH.$

Im *Chlorbenzyl* übt das Chlor keinen Einfluss aus auf die Stellung der Nitrogruppe, wohl aber, wie wir sehen, im Benzotrichlorid und Bittermandelöl-Chlorid. Wir haben es aus diesem Grunde nicht für überflüssig gehalten, das Oxydationsproduct des nitrirten Bittermandelöls genauer zu untersuchen. Das Nitro-Bittermandelöl wurde in bekannter Weise durch Chromsäurelösung oxydirt und die erhaltene Säure an Baryt gebunden. Wir erhielten das Baryumsalz der *gewöhnlichen Nitrobenzoësäure.* Die aus dem Salze abgeschiedene Säure zeigte alle Eigenschaften dieser Säure.

1,268 Grm. des Baryumsalzes verloren bei 150° = 0,164 H_2O.

	Ber.	Gef.
$4H_2O$	13,3 p.C.	13,0

Es bestätigt diess also vollkommen die Angabe von Bertagnini*).

4) *Nitrirtes Benzonitril,* $C_7H_4(NO_2).CN.$

Nach Gerland**) entsteht beim Lösen von Benzonitril in rauchender Salpetersäure *nitrirtes Benzonitril.* Wir haben das so erhaltene Präparat verglichen mit dem aus Nitrobenzoësäure dargestellten Nitril und uns überzeugt, dass beide Producte vollkommen identisch sind. Das Stickstoffatom im Benzonitril übt daher in Bezug auf die Stellung der Nitrogruppe denselben Effect aus wie *ein* Sauerstoffatom oder *zwei* Chloratome.

Um aus Nitrobenzoësäure das correspondirende Nitril darzustellen, verwandelt man die Säure zunächst in das Amid, indem man Nitrobenzoësäure mit der äquivalenten Menge PCl_5 zusammenbringt und nach beendeter Einwirkung das gebildete $POCl_3$ abdestillrt. Sobald der Siedepunkt auf 120—130° gestiegen ist, lässt man erkalten und giesst den Retorteninhalt tropfenweise in gut abgekühltes concentrirtes Ammoniak Man filtrirt nach 24 Stunden ab und krystallisirt das Ami aus Wasser um.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 79, 259.

**) Gerhardt, Traité III, 130.

Digitized by Google

Um das Amid in das Nitril umzuwandeln, erwärmt man Ersteres mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl_5, destillirt das $POCl_3$ ab und reinigt das Nitril durch Umkrystallisiren aus Wasser. Die erhaltenen Krystalle zeigten denselben Schmelzpunkt (117 — 118°), dieselbe Löslichkeit und Krystallform, wie Gerland's nitrirtes Benzonitril.

In der Hoffnung, das noch unbekannte *Nitril* der *Amidobenzoësäure* zu erhalten, haben wir das Nitrobenzonitril der Einwirkung von Reductionsmitteln unterworfen, doch ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, die Reaction in der angedeuteten Weise durchzuführen.

Erwärmt man Nitrobenzoë-Nitril mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so löst es sich, und aus der filtrirten Lösung krystallisirt das bekannte*) Doppelsalz von *Zinnchlorür und salzsaurer Amidobenzoësäure.*

0,464 Grm. gaben 0,190 SnO_2.

		Ber.	Gef.
$C_7H_8NO_2.Cl_3$	244,5	67,8	—
Sn	116	32,2	32,1
	360,5	100,0	

Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung gab beim Verdunsten Krystalle von *salzsaurer Amidobenzoësäure.*

0,4495 Grm. gaben 0,365 AgCl.

0,3265 Grm. gaben 0,581 CO_2 und 0,1325 H_2O.

0,407 Grm. gaben 30,2 C.C. Stickstoff bei 15,5° und 768,8 Mm.

		Ber.	Gef.
C_7	84	48,4	48,5
H_8	8	4,6	4,5
N	14	8,1	8,8
Cl	35,5	20,5	20,3
O_2	32	18,4	—
	173,5	100,0	

Aus der salzsauren Verbindung wurde durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure schwefelsaure Amidobenzoësäure in den bekannten Krystallen erhalten.

Es folgt aus Obigem, dass *Amidobenzonitril* entweder nicht existirt, oder doch so wenig beständig ist, dass es, vielleicht durch die freie Salzsäure, sofort in Amidobenzoësäure über-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **129**, 266.

Digitized by Google

geht. Es bildet sich hierbei nicht einmal als Zwischenproduct das bekannte Amid der Amidobenzoësäure. — Als wir, um die Wirkung der freien Salzsäure zu mässigen, eine alkoholische Lösung von Nitrobenzoënitril mit Zinn und Salzsäure behandelten, trat die Reduction nur langsam ein. Die durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung enthielt Amidobenzoësäure, gab aber mit Ammoniak einen in Salzsäure löslichen *öligen* Niederschlag. Vielleicht war dieses Oel das gesuchte Amidobenzoënitril. Als die Lösung nach einigen Tagen mit Ammoniak versetzt wurde, entstand kein Niederschlag mehr. Die Lösung enthielt nur noch Amidobenzoësäure. — Wir haben endlich eine alkoholische Lösung von Nitrobenzonitril zuerst mit Ammoniakgas und hierauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Beim Erwärmen trat Reduction ein, welche aber in verschiedener Weise zu verlaufen scheint. Zuweilen wurde ein Oel erhalten, in anderen Fällen blieb jedoch die Bildung desselben aus. Wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, so hinterblieb ein in Wasser und Salzsäure vollkommen löslicher Rückstand. In der salzsauren Lösung, die Amidobenzoësäure enthielt, bewirkte Ammoniak nur eine Trübung, die durch Schütteln mit Aether verschwand. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen öligen Körper. Wir haben denselben einstweilen keiner weiteren Untersuchung unterworfen.

XL.

Mercurialin.

Von

E. Reichardt.

Im Jahrgange 1863 des chemischen Centralblattes, S. 65, erlaubte ich mir, die Auffindung eines besonderen Alkaloids in *Mercurialis annua* zu veröffentlichen nebst einigen kennzeichnenden Reactionen und behielt mir weitere Untersuchungen vor, welche nunmehr, nach längerem Aufenthalte, folgen sollen.

In *Mercurialis annua* und *perennis* ist ein und dasselbe Al-

Digitized by Google

kaloid enthalten, welches ich als *Mercurialin* bezeichne und das in der chemischen Formel mit dem Methylamin, C_2H_5N, übereinstimmt; verschiedene Reactionen veranlassen aber, es für jetzt nicht identisch zu halten.

Darstellung. Dieselbe ist ganz übereinstimmend mit der Gewinnung anderer Alkaloide. Man destillirt von *Mercurialis annua* oder *perennis* Kraut, Samen, ganze Pflanze, mit Wasser und Kalk oder Kali und sättigt das Destillat mit Schwefelsäure, oder destillirt sofort in vorgeschlagene Schwefelsäure über; zur Trockne verdunstet, hinterbleibt sodann ein Gemenge von vorwaltendem schwefelsauren Ammoniak nebst schwefelsaurem Mercurialin. Das pulverige Gemisch digerirt man wiederholt mit absolutem Alkohol, welcher fast nur das Mercurialinsalz löst; wird nach wiederholter Behandlung in dem durchlaufenden Filtrate auf Zusatz von Kali oder Natron nur reines Ammoniak entwickelt, so ist das Mercurialinsalz entfernt; der Alkohol wird durch Destillation wieder erhalten. Der nunmehr gewöhnlich mehr flüssige Rückstand der alkoholischen Lösung enthält immer noch Ammoniaksalz und kann auf eine sehr einfache Weise, welche gewiss auch bei anderen flüchtigen Alkaloiden Verwendung finden kann, davon befreit werden.

Man erwärmt nämlich das noch Ammoniak haltende Mercurialinsalz mit Wasser, überschüssigem Kali, Natron oder Kalk, vielleicht im Paraffinbade, und leitet ununterbrochen Kohlensäure darüber. Am geeignetsten wählt man eine mit doppelt durchbohrtem Korke versehene Kochflasche, der das Destillat weiterführende Gasstrom tritt in 2—3 leere Flaschen ein, welche durch Kautschuck verbunden sind, zuletzt kann durch Säure das etwa noch entweichende Alkaloid gebunden werden. Sehr bald wird die erste zur Vorlage dienende Kochflasche heiss und sämmtliches kohlensaure Ammoniak dadurch wieder ausgetrieben, während das weit weniger flüchtige Alkaloid zurückbleibt. Die oft wiederholten Prüfungen ergaben stets in der ersten Condensationsflasche fast oder völlig reines Alkaloidsalz, in den folgenden nur Ammoniak. Erwärmt man übrigens diese Flüssigkeiten auf dem Wasserbade, so entweicht das kohlensaure Ammoniak desgleichen, während das Mercu-

Digitized by Google

rialinsalz hinterbleibt, jedoch muss das Eintrocknen vermieden werden, indem dann das Mercurialinsalz sich sehr rasch bräunt und, analog anderen flüchtigen Alkaloiden, verändert. Man verwandelt daher das kohlensaure Salz sofort in Chlorid oder in die oxalsaure Verbindung.

Wird ganz trocknes Chlorid mit der mehrfachen Menge gebrannten Kalkes vermischt und in einem Glase vorsichtig erwärmt, so entweicht bei einer Temperatur von circa 100° C. eine Menge farbloses Gas, welches an Säure gebunden die Reactionen des reinen Mercurialins ergiebt, bei 140° erscheinen ölartige Tropfen, gleichfalls reines Alkaloid. Benutzt man zur Isolirung des Alkaloids Aether oder destillirt unter Anwendung eines Wasserstoffgasstromes, so wird bei der Entfernung des Aethers oder durch den überstreichenden Wasserstoff eine Menge gasförmig mit verflüchtigt, so dass die Gewinnung durch dieses dem Methylamin analoge Verhalten sehr erschwert wird.

Eigenschaften. Das Mercurialin bildet eine ölige, anfangs farblose Flüssigkeit, welche äusserst leicht bei Erhöhung der Temperatur vergast; bei Einwirkung der Luft bräunt sich dasselbe sehr bald und hinterlässt einen braunen harzartigen festen Körper. Das Alkaloid reagirt sehr stark alkalisch, erzeugt bei Annäherung von Salzsäure weisse Nebel und besitzt den intensiven Geruch nach Ammoniak und gleichzeitig nach Mercurialis, erinnert jedoch sehr deutlich auch an Nicotin oder Coniin, besonders bei längerem, schon verändernd einwirkenden Einfluss der atmosphärischen Luft. Frisch dargestellt, reizt es die Augen zu Thränen und ist jedenfalls von nicht geringer narkotischer Wirkung. Diese Eigenschaften beziehen sich auf Mercurialin, welches aus dem reinsten Platindoppelsalze dargestellt wurde, so dass eine Beimischung von Ammoniak nicht mehr vorhanden war und ebenso wenig ein anderer, von der Pflanze herrührender Körper adhäriren konnte. Wegen der bei höherer Temperatur eintretenden Gasgestalt ist das Studium der Salze demjenigen des reinen Alkaloids vorzuziehen.

Von dem Methylamin würde sich das Mercurialin durch die Eigenthümlichkeit der mit anderen flüchtigen Alkaloiden

Digitized by Google

gemeinsamen Bräunung und Veränderung an der Luft unterscheiden, sowie auch durch den flüssigen Zustand, in welchem es erhalten werden kann.

Völlig trockenes wasserfreies Mercurialinchlorid mit geschmolzenem Aetzkali in einer einseitig geschlossenen Röhre erhitzt, gab fast kein Gas, namentlich da das Destillat in künstlich gekühltem Gefässe aufgefangen wurde, bei circa 140° C. trat dann die ölige alkalische Flüssigkeit mit dem penetranten Ammoniak- und eigenthümlichen Geruch auf.

Die am meisten charakterisirenden Salze sind nach den jetzigen Beobachtungen das Platindoppelsalz und die oxalsaure Verbindung.

Vom Ammoniak, welches bei der ersten Gewinnung des Alkaloids reichlich mit auftritt, lässt sich das Mercurialin namentlich durch das oben angegebene Verhalten des kohlensauren Salzes sehr leicht trennen, jede Verunreinigung damit aber bei mikroskopischer Betrachtung des Platindoppelsalzes erkennen.

Die Formel des Mercurialins ergiebt sich aus den Salzen als C_2H_5N, demnach gleich dem Methylamin. Unter den flüchtigen Alkaloiden finden sich ähnliche Fälle bei Petinin und Butylamin, Picolin und Anilin etc.

Oxalsaures Mercurialin, C_2H_6NO,C_2O_3.

Man neutralisirt entweder Mercurialin oder kohlensaures Salz mit Oxalsäure und krystallisirt. Das oxalsaure Salz krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, öfters, besonders bei langsamer Fällung mit Alkohol, auch in sechsseitigen Plättchen und ist an und für sich äusserst haltbar, ein völlig weisses Salz darstellend, beim Reiben sich fettig anfühlend. Sehr leicht hält es etwas Feuchtigkeit zurück und zieht dieselbe begierig an, ohne jedoch in gewöhnlich geschlossenen Gefässen zu zerfliessen. Bei Erhitzung bis 100—120° C. verliert das Salz alles hygroskopische Wasser und hinterbleibt dann wasserfrei. Hat man Chlormercurialin in Alkohol gelöst, so kann man das oxalsaure Salz durch Zusatz von Oxalsäure fällen, wenn nöthig unter weiterem Zusatz von absolutem Alkohol. Ein Uebermaass von Oxalsäure im Salze kann durch Digestion mit Alkohol entfernt werden.

Digitized by Google

I. 0,2250 Grm. oxalsaures Mercurialin gaben bei der Verbrennung mit CuO 0,2575 Grm. CO_2 = 0,07023 C = 31,2 p.C. und 0,1765 Grm. HO = 0,01961 H = 8,71 p.C.

II. 0,1095 Grm. gaben 0,1250 Grm. CO_2 = 0,03409 C = 31,2 p.C. und 0,0855 Grm. HO = 0,0095 H = 8,6 p.C.

III. 0,2025 Grm. gaben 0,2340 Grm. CO_2 = 0,06382 C = 31,5 p.C. und 0,1505 Grm. HO = 0,01661 H = 8,3 p.C.

IV. 0,2380 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,2770 Grm. CO_2 = 0,07554 C = 31,7 p.C. und 0,1700 HO = 0,019 H = 8,0 p.C.

V. 0,1270 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,1500 Grm Pt. = 0,02131 N = 18,2 p.C.

	Ber.	Gef.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C_4	31,6	31,2	31,2	31,5	31,7	—
H_6	7,9	8,7	8,6	8,3	8,0	—
N	18,4	—	—	—	—	18,2
O_4	42,1	—	—	—	—	—
	100,0					

Die ersten 3 Analysen betrafen immer etwas wasserhaltende Substanz, weshalb bei IV. sowohl chromsaures Bleioxyd gewählt wurde, wie auch unmittelbar bei 110° scharf ausgetrocknete Substanz.

Chlormercurialin-Platinchlorid, $C_2H_6NCl + PtCl_2$.

Die Bildung dieser Verbindung ist gleichzeitig, abgesehen von der Flüchtigkeit und dem eigenthümlichen Geruch des Alkaloids, die prägnanteste Reaction auf Mercurialin, selbst sehr kleine Mengen lassen sich auf diese Weise charakteristisch erkennen.

Das Mercurialinplatinchlorid krystallisirt in den schönsten goldgelben sechsseitigen und sehr regelmässig geformten Plättchen, deren Entstehung man bei einiger Sorgfalt unter dem Mikroskope verfolgen kann. Erst erscheinen kleine verworrene Nadeln, welche bald wieder zusammenschmelzen, sodann bilden sich sechstheilige Rosetten, deren einzelne Glieder sehr schön abgerundet erscheinen und in kurzer Zeit sieht man an deren Stelle die vollständig geraden gleichmässigen Linien der sechsseitigen Platte treten. Sollte noch etwas Ammoniak zugegen sein, so kann man diess mikroskopisch auf

Digitized by Google

das Genaueste erkennen, da dann die regulären Octaëder des Ammoniumplatinchlorids einzeln dazwischen liegen und sofort als solche hervortreten.

Das Mercurialinplatinchlorid ist in Wasser leicht löslich, leichter als das Ammoniumsalz, so dass man bei concentrirter Flüssigkeit auch so den etwaigen Ammoniakgehalt erkennen kann. Mercurialinlösung bleibt klar, fügt man aber starken Alkohol zu, so entstehen die Krystalle des Mercurialindoppelsalzes sofort und zwar prächtig schillernd, namentlich bei Bewegung der Flüssigkeit, welches Verhalten als ganz charakteristisch hervorzuheben ist. Unter dem Mikroskop sind sodann die sechsseitigen Platten nachweisbar. Wie gewöhnlich entsteht bei langsamer Abscheidung die schönste Krystallisation; demnach wenig Mercurialinsalz, viel Platinchlorid und sehr viel absoluten Alkohol. Zur Reaction kann man jede Mercurialinlösung gebrauchen, namentlich das Chlorid und oxalsaure Salz.

In *Aether* und *absolutem Alkohol* ist das Mercurialinplatinchlorid unlöslich; aus wässeriger Lösung entstehen bei dem Verdunsten stärkere goldgelbe durchsichtige Krystalle des rhombischen oder hexagonalen Systems.

I. 0,1055 Grm. Platinsalz von *Mercurialis annua* gaben 0,044 Grm. Pt = 41,7 p.C. = 5,9 p.C. N.

II. 0,1290 Grm. Platinsalz von *Mercurialis perennis* gaben 0,0536 Grm. Pt = 41, 55 p.C.

III. 0,1885 Grm. Platinsalz von *Mercurialis annua* gaben bei der Elementaranalyse mit CuO 0,0360 Grm. CO_2 = 0,009818 C = 5,2 p.C. und 0,0445 Grm. HO = 0,004944 H = 2,6 p.C.

IV. 0,1060 Grm. desselben Salzes gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,0400 Pt = 0,0056834 N = 5,4 p.C.

V. 0,3860 Platinsalz von *Mercurialis perennis* gaben 0,0660 Grm. CO_2 = 0,0180 C = 4,7 p.C. und 0,0905 Grm. HO = 0,01005 H = 2,6 p.C.

VI. 0,2435 Grm. Salz desselben Ursprungs gaben 0,0415 Grm. CO_2 = 0,01132 C = 4,7 p.C. und 0,0615 Grm. HO = 0,00683 H = 2,8 p.C.

Digitized by Google

VII. 0,2240 Grm. Substanz gaben 0,0390 Grm. CO_2 = 0,01064 C = 4,8 p.C. und 0,0545 Grm. HO = 0,00606 H = 2,7 p.C.

VIII. 0,2110 Grm. wurden im Platinschiffchen verbrannt und gaben 0,0375 Grm. CO_2 = 0,01023 C = 4,84 p.C., 0,0595 Grm. HO = 0,00661 H = 3,1 p.C. und 0,8875 Grm. Pt = 41,59 p.C.

IX. In 0,1665 Grm. Substanz wurde das Chlor bestimmt und erhalten: 0,3025 Grm. AgCl = 0,074789 Cl = 44,9 p.C.

Die mehrfachen Analysen stammen meistens von verschiedenen Darstellungen aus anderen Jahren; die directe Platinbestimmung auf Stickstoff bezogen, ergiebt stets die mit der Berechnung übereinstimmende Zahl.

		Mercurialis				Gef.				
		annua	*perennis*	*annua*		*M. perennis*				
	Ber.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C_2	5,1	—	—	5,2	—	4,7	4,7	4,8	4,8	—
H_6	2,5	—	—	2,6	—	2,6	2,8	2,7	3,1	—
N	5,9	5,9	5,9	—	5,4	—	—	—	5,9	—
Pt	41,6	41,7	41,6	—	—	—	—	—	41,6	—
Cl_2	44,9	—	—	—	—	—	—	—	—	44,9
	100,0									

Kohlensaures Mercurialin.

Entsteht bei der Neutralisation des Alkaloids mit Kohlensäure und hinterbleibt bei vorsichtigem Verdunsten im Dampfbade, zuletzt geeigneter im luftverdünnten, trockenen Raume als weisses Salz. Bei längerem Erwärmen der wässerigen Lösung bräunt sich dieselbe bald und es zeigt sich eine analoge Zersetzung, wie bei anderen flüchtigen Alkaloiden. Das Salz besitzt sehr intensiv den Geruch des Alkaloids.

Mercurialinchlorid, C_2H_6NCl.

Die Chlorverbindung ist leicht zerfliesslich, löslich in Wasser und absoluten Alkohol; sie krystallisirt in regulären Formen und effloreseirt ganz ähnlich dem Salmiak. Beim Erhitzen ist dieses Salz ziemlich beständig, Salmiak verflüchtigt sich früher; die wässerige Lösung reagirt neutral.

0,0140 Grm. Chlorid gaben 0,0295 Grm. AgCl = 0,007294 Cl = 52,1 p.C.; berechnet 52,6 p.C.

Digitized by Google

Schwefelsaures Mercurialin, C_2H_6NO,SO_3.

Krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, zieht Feuchtigkeit an und ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol; die wässerige Lösung reagirt neutral.

0,1270 Grm. Salz gaben 0,185 Grm. BaO,SO_3 = 0,063559 SO_3 = 50,0 p.C.; die Berechnung ergiebt 50,0 p.C.

Salpetersaures Mercurialin.

Das neutral reagirende Salz krystallisirt analog dem salpetersauren Ammoniak in langen farblosen prismatischen Krystallen und ist leicht zerfliesslich.

Chemische Untersuchungen über *Mercurialis annua* wurden von Feneulle (Journ. de Chimie medical. t. 2, p. 116; Arch. d. Pharm. 1826, 20, 283) und von Buchner (Buchn. Repert. 46, H. 2; Arch. d. Pharm. 1848, 53, 321) veröffentlicht, sie betrafen aber einzig und allein die Nachweisung der allgemeinen Bestandtheile, Gummi, Zucker, Extractivstoff etc.

Trimethylamin ist in *Chenopod. vulvaria* und *Secale cornutum* beobachtet worden, ausserdem in mehreren Blüthen und endlich als ein sehr allgemein auftretendes Zersetzungsproduct bei angehender Fäulniss.

Methylamin wurde bis jetzt nur durch Einwirkung von Kali oder Chlor auf Cyan und einige stickstoffhaltige Verbindungen erhalten, auch bei der trocknen Destillation verschiedener Gemische nachgewiesen, jedoch sind diese Untersuchungen noch so mangelhaft, dass vermöge derselben die Identität, welche wahrscheinlich bei dem Mercurialin vorliegt, noch nicht ausgesprochen werden kann. Ebenso müssen die Untersuchungen über Mercurialin erweitert werden.

Das Methylamin ist ein farbloses Gas, von stark ammoniakalischem Geruch, in der Kälte condensirbar, sehr leicht löslich in Wasser und besitzt oft einen geringen Nebengeruch, welcher an faule Fische erinnern soll.

Das Mercurialin theilt diese Eigenschaften gleichfalls, nur besitzt es einen den Mercurialisarten eigenen Geruch und wird bei vorsichtiger Vermeidung von Gasstrom in flüssiger Form erhalten, zeigt auch sehr bald die den flüchtigen Alkaloiden eigenthümliche Bräunung und Zersetzung bei längerer

Digitized by Google

Einwirkung der Luft. Es ist bekannt, wie innig Riechstoffe an einzelnen Substanzen haften bleiben und so könnte das Mercurialin etwas derartiges stets mit sich fortreissen, jedoch wurde das Alkaloid aus dem reinsten Platindoppelsalz dargestellt und besass dieses den Mercurialisgeruch noch ganz ausgezeichnet. Sollte das flüssige Mercurialin nicht noch ein wenig Wasser enthalten haben, welches bei der Einwirkung von Kalihydrat oder Kalk sich nothwendig abscheiden muss? Die Mengen von reinem Mercurialin, welche mir darzustellen geboten waren, sind zu klein, um diese Frage mit Bestimmtheit zu entscheiden.

Das oxalsaure Methylamin soll nur sehr schwierig krystallisiren und in Alkohol von 95° leicht löslich sein, das betreffende Mercurialinsalz krystallisirt sehr leicht, ist sehr beständig und schwer löslich in starkem Alkohol, so dass dieser zur Fällung desselben benutzt wird.

Schwefelsaures Methylamin soll nach Würtz nicht krystallisirbar sein, das Mercurialinsalz krystallisirt, wie angegeben, leicht. Die Unlöslichkeit in Weingeist beobachtete Würtz bei dem Methylaminsalz ebenfalls.

Die für das Mercurialin charakteristische Platinchloridverbindung scheint bei dem Methylamin nach Würtz analog gestaltet zu sein; das Methylaminplatinchlorid soll in goldgelben Schuppen krystallisiren, löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol; das Mercurialinsalz ist allerdings schon sehr leicht in kaltem Wasser löslich.

Mit Goldchlorid bildet das Mercurialin, ähnlich dem Methylamin, eine leicht krystallisirbare Verbindung.

Die naheliegende Uebereinstimmung des Mercurialins und Methylamins bedarf demnach weiterer Versuche bei beiden Körpern und fordert namentlich zu einer genaueren Prüfung des Methylamins auf.

Jena, im Mai 1868.

Digitized by Google

XLI.

Ueber das Auffinden des Nickels und Kobalts in Erzen und über einen Chathamit vom Andreasberg am Harz.

Von

F. v. Kobell.

Während das Kobalt in Erzen, auch in sehr geringer Menge vor dem Löthrohre leicht nachweisbar, ist dieses mit dem Nickel nicht so der Fall und auch auf nassem Wege ist es oft nur ausfindig zu machen, wenn eine Analyse vorgenommen wird, welche mehrere Operationen verlangt. Bei reinen Nickelerzen giebt die salpetersaure Lösung, mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt, die charakteristische himmelblaue oder saphirblaue Flüssigkeit, welche mit Kalilauge ein apfelgrünes Präcipitat fällt, bei eisenhaltigen Arsenikverbindungen des Nickels und bei manchen anderen zeigt aber die ammoniakalische Lösung selten die blaue Färbung, sie ist oft schmutzig grünlich, bräunlichgelb oder braun und giebt für das Nickel kein Kennzeichen mehr. Nach mancherlei Versuchen ist es mir gelungen, diese blaue ammoniakalische Lösung bei den verschiedensten Nickel enthaltenden Erzen auf eine sehr einfache Weise zu erhalten und daneben auch einen Gehalt an Kobalt zu bestimmen. Das Verfahren gründet sich darauf, dass mit Ammoniak gefälltes Nickeloxyd in Ueberschuss des Ammoniaks leichter löslich ist als unter gleichen Umständen das Kobaltoxyd oder dessen basische Salze. Ich mischte gleiche Theile salpetersaurer Lösungen der beiden Metalle (die Lösungen von gleichem Gehalt) und versetzte das Gemisch mit Aetzammoniak, doch nur bis zur deutlich alkalischen Reaction. Ich filtrirte die Hälfte und erhielt das blaue Filtrat; die andere Hälfte versetzte ich mit mehr Ammoniak; ohne das Präcipitat vollständig zu lösen und erhielt beim Filtriren ein rosenrothes Filtrat; je nach der Menge des zugesetzten Ammoniaks ist es auch bräunlichroth. Das blaue Filtrat ist bei Gegenwart von Kobalt nicht frei von diesem, die Farbe der Nickelverbindung dominirt aber.

Bei den mit nickelhaltigen Erzen angestellten Proben

Digitized by Google

wurden $1^1/_2$—2 Grm. des Pulvers mit concentrirter Salpetersäure bis zum Dickfliessen in einer kleinen Porcellanpfanne eingekocht, dann etwas Wasser zugesetzt, die trübe Flüssigkeit in ein Glas gegossen und, ohne zu filtriren, unter Umrühren mit Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt und dann filtrirt*). Das Filtrat war rein blau und gab mit Kalilauge ein blassgrünes oder, bei Gegenwart von Kobalt etwas bläulich gefärbtes Präcipitat. Um in dem blauen Filtrat einen Kobaltgehalt deutlich nachzuweisen, wird es mit Salpetersäure angesäuert und stark verdünnt (etwa mit dem 4fachen Volumen Wassers). Man setzt dann etwas Wasserglas zu (1 Vol. concentrirte Lösung, 1 Vol. Wasser) und rührt um; es entsteht dabei keine Fällung, auf Zusatz von Kalilage aber erhält man ein schön blaues Präcipitat oder eine blaue Gallerte, wenn Kobalt vorhanden. Reine Nickellösung ebenso behandelt, giebt kein blaues, sondern ein blass apfelgrünes Präcipitat.

So kann das Nickel und Kobalt in allen zum Smaltin oder Speiskobalt gerechneten Erzen von Schneeberg, Joachimsthal, Richelsdorf, Zellerfeld etc. erkannt werden, ebenso im Chloanthit, Chathamit und Gersdorffit, im Ullmannit und Saynit. Die salpetersauren Lösungen dieser Erze sind meistens grünlich gefärbt, dagegen sind sie roth bei Kobaltin, Alloklas, Skutterudit (Tesseralkies), Glaukodot, Linneit und bei den Varietäten des eigentlichen Smaltin. Werden dergleichen von rother Farbe erhaltene Lösungen mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und filtrirt, so erhält man, wenn keine oder nur eine geringe Menge von Nickel vorhanden, kein blaues, sondern das oben erwähnte rothe (rosenrothe, gelblichrothe) Filtrat, welches mit Kalilauge blass bläulich gefällt wird. So verhalten sich Kobaltin, Glaukodot, Skutterudit, während Linneit ein schön blaues Filtrat giebt und ebenso der kobaltreichere Smaltin z. B. von Bieber. Auch mancher Lölingit mit sehr geringem Kobaltgehalt giebt eine gelblichrothe Lösung, das ammoniakalische Filtrat ist aber dann farblos. — Aus der Farbe der salpetersauren Lösung

*) Man setzt, wenn es nothwendig, etwas Wasser zu, doch möglichst wenig, um das Filtrat intensiver gefärbt zu erhalten.

Digitized by Google

allein kann man nur annähernd auf den Gehalt an Nickel oder Kobalt schliessen; eine rothe Lösung kann neben Kobalt viel Nickel enthalten und eine grüne neben Nickel viel Kobalt. Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche angestellt. Ich bereitete salpetersaure Nickel- und Kobaltlösungen von gleichem Gehalt, brachte sie in Tropfgläser und mischte nach Tropfen in verschiedener Weise. — Dabei zeigte sich, dass eine Lösung, welche gleich viel Kobalt und Nickel enthält, noch roth ist, bei $1^1/_2$ Nickel gegen 1 Kobalt bräunlichroth, bei 2 Nickel gegen 1 Kobalt bräunlich und dann mit wachsendem Nickelgehalt allmählich in's Olivengrüne übergehend, wobei die Farbe blasser wird; bei einem gewissen Grad von Mischung und Verdünnung heben sich diese Farben als complementäre ganz auf. Ein Gehalt von salpetersaurem Eisenoxyd ist auf die Färbung ohne Einfluss. Jedenfalls dürfte eine rein rothe Lösung, wenn überhaupt Kobalt vorhanden, einen vorherrschenden Gehalt desselben vor dem Nickelgehalt anzeigen oder doch ein Verhältniss beider Metalle zu gleichen Theilen, während unter denselben Umständen eine rein grüne oder olivengrüne Lösung vorwaltenden Nickelgehalt anzeigt.

Da die Verbindungen des Smaltin $CoAs_2$, des Chloanthit $NiAs_2$ und des Lölingit $FeAs_2$ in den mannigfaltigsten Verhältnissen gemischt vorkommen, so kann man, um diese Gemische zu ordnen, nicht wohl etwas anderes thun, als ihre Näherung an die Gränzglieder, welche nur selten, vielleicht niemals ganz rein vorkommen, berücksichtigen und die Varianten den vorwaltenden Gränzgliedern beiordnen. In dieser Beziehung dürfte die Farbe der salpetersauren und der ammoniakalischen Lösung ein Kennzeichen darbieten und ebenso bei anderen Nickel- und Kobalterzen nebst dem Verhalten vor dem Löthrohre und der Krystallisation die Unterscheidung der Species erleichtern. In Nachstehendem sei eine Uebersicht davon gegeben.

Kobalt- und Nickelerze (mit Metallglanz).

Mit concentrirter Salpetersäure bis zum Dickfliessen eingekocht, mit wenig Wasser angerührt und ohne Filtriren mit Aetzammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaction ver-

Digitized by Google

setzt und dann filtrirt geben sie ein rein blaues oder bei überwiegendem Kobaltgehalt rosenrothes Filtrat. Die meisten geben vor dem Löthrohr mit Borax ein blaues Glas.

I. Vor dem Löthrohr auf Kohle starken Arsenikrauch entwickelnd.

1) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend und vor dem Löthrohr im Kolben ein Sublimat von metallischem Arsenik.

Smaltin *), $\left.\begin{matrix}\mathrm{Co}\\ \mathrm{Ni}\end{matrix}\right\}\mathrm{As_2}$, tesseral, wenig spaltbar.

Skutterudit (Tesseralkies), $CoAs_3$, tesseral, deutlich hexaëdrisch spaltbar. Skutterud in Norwegen.

Glaukodot **), $\left.\begin{matrix}\mathrm{Co}\\ \mathrm{Ni}\\ \mathrm{Fe}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{As_2}\\ \mathrm{S_2}\end{matrix}$, rhombisch, spaltbar nach einem Prisma von $110\frac{1}{2}^0$ deutlich, auch basisch. Die salpetersaure Lösung reagirt mit Chlorbaryum stark auf Schwefelsäure. Hakansbö in Schweden.

2) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend und im Kolben kein Sublimat von metallischem Arsenik.

Kobaltin, $CoAs_2 + CoS_2$, tesseral, deutlich hexaëdrisch spaltbar, die concentrirte salpetersaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt.

Alloklas ***), As, S, Bi, Co, Fe..., rhombisch, vollkommen spaltbar nach einem Prisma von 106^0 und basisch. Die con-

---

*) Es ist seltsam, dass das Verhalten vor dem Löthrohr im Kolben beim Smaltin so verschieden angegeben wird. Nach Berzelius und Plattner erhält man meistens ein Sublimat von Arsenik, nach Rammelsberg und Naumann erhält man *kein* Sublimat. Nach meinen Versuchen geben alle Smaltine und Chloanthite ein deutliches Sublimat von metallischem Arsenik, doch muss man die Proben bis zum Zusammenschmelzen mit der Glasröhre erhitzen. *Safflorit* ist ein eisenhaltiger Smaltin. Ein von Kranz als *Safflorit* Breithaupt's erhaltenes Erz von Skutterud ist nicht diese Species und verhält sich wie Kobaltin.

**) Dem Glaukodot schliesst sich, mit weniger Kobalt, der *Danait* an.

***) Ich konnte den Alloklas nicht selbst untersuchen, nach Tschermak, welcher die Species aufstellt, giebt er die rothe Lösung und im Kolben nur arsenige Säure. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Februar 1866.

Digitized by Google

centrirte salpetersaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser getrübt. Orawicza im Banat.

3) Mit Salpetersäure eine grüne oder auch gelbliche Lösung gebend und vor dem Löthrohr im Kolben ein Sublimat von metallischem Arsenik.

Chloanthit, $\left.\begin{matrix}\dot{N}i\\ \dot{C}o\end{matrix}\right\}\ddot{A}s_2$, tesseral, wenig spaltbar.

Rammelsbergit, die Mischung wie bei Chloanthit, die Krystallisation rhombisch. Schneeberg, Riechelsdorf.

Korynit, $NiS_2 + Ni\left\{\begin{matrix}\ddot{A}s_2\\ \ddot{S}b_2\end{matrix}\right.$, tesseral, vor dem Löthrohr auf Kohle Arsenik- und Antimonrauch gebend.

Chathamit, $\left.\begin{matrix}\dot{N}i\\ \dot{C}o\\ \dot{F}e\end{matrix}\right\}\ddot{A}s_2$, giebt keinen Antimonrauch und unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, dass die verdünnte salpetersaure Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss ein rothbraunes Präcipitat giebt. Chatham in Connecticut, Andreasberg am Harz.

4) Mit Salpetersäure eine grüne Lösung gebend und vor dem Löthrohr im Kolben kein Sublimat von metallischem Arsenik.

Nickelin, NiAs, licht kupferroth.

Gersdorffit, $\dot{N}i_2\left\{\begin{matrix}\ddot{A}s_3\\ \ddot{S}_3\end{matrix}\right.$, grau.

II. Vor dem Löthrohr auf Kohle keinen Arsenikrauch entwickelnd.

1) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend.

Linneit, $\left.\begin{matrix}\dot{N}i\\ \dot{C}o\end{matrix}\right\}\dddot{N}i\left\{\begin{matrix}\\ \dddot{C}o\end{matrix}\right.$. Die Lösung fällt auf Eisen kein Kupfer. Müsen in Siegen.

Carrollit, $\dot{C}u\dddot{C}o$. Die Lösung fällt auf Eisen metallisches Kupfer. Caroll in Connecticut.

2) Mit Salpetersäure eine grüne Lösung gebend.

Millerit, NiS, messinggelb.

Breithauptit, NiSb, licht kupferroth, violett anlaufend. Andreasberg.

Digitized by Google

Ullmannit, $Ni_2\left\{\begin{matrix}Sb_3\\S_3\end{matrix}\right.$, stahlgrau, vor dem Löthrohr Antimonrauch gebend.

Saynit, Ni, Co, Bi, S . . ., licht stahlgrau, vor dem Löthrohr keinen Antimonrauch gebend; die concentrirte salpetersaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser getrübt.

Bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchungen bin ich auf ein Erz vom Andreasberg aufmerksam geworden, welches sich durch die Analyse als zum *Chathamit* gehörig herausstellte. Es bildet eine feinkörnige Masse von zinnweisser Farbe. Das spec. Gew. ist 6,6. Vor dem Löthrohr entwickelt es auf Kohle anfangs starken Arsenikrauch ohne zu schmelzen, dann schmilzt es leicht zu einem schwarzen spröden Korn, welches auf die Magnetnadel wirkt und dem Borax nur die grüne Farbe des Eisens ertheilt. Im Kolben giebt es ein Sublimat von metallischem Arsenik. Mit Salpetersäure zersetzt, giebt es eine gelbliche Lösung und mit Ammoniak behandelt, wie oben angegeben, erhält man ein lichtblaues Filtrat. Bei der Analyse wurde die Probe mit Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen und aus der wässerigen Lösung die Arseniksäure wie üblich als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Da sowohl beim Trocknen als beim Glühen dieses Salzes leicht ein Fehler gemacht werden kann, so pflege ich das gehörig ausgewaschene Salz in verdünnter Salzsäure zu lösen, die Lösung mit doppelt schwefligsaurem Kali zu versetzen und das Arsenik durch Schwefelwasserstoff zu fällen. Das ausgeschiedene Schwefelarsenik wird auf ein Filtrum gebracht und aus dem Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt und wie gewöhnlich bestimmt.

Da nach der Formel $2MgO + \dot{N}H_4O + AsO_5 + \dot{H}O$ *) 40 Th. Magnesia 115 Th. Arseniksäure entsprechen oder 8 Th. Magnesia 23 Th. Arseniksäure, so berechnet man aus der erhaltenen Magnesia die Arseniksäure oder aus der phos-

*) Diese Formel gilt für das bei 100° getrocknete Salz und giebt 60,53 p.C. Arseniksäure; die Angabe von 62,9 bei Wöhler „die Mineral-Analyse" ist wohl ein Druckfehler.

Digitized by Google

phorsauren Magnesia, von welcher 100 Th. einer Menge von 103,6 Th. Arseniksäure entsprechen.

Das Eisenoxyd wurde von den Oxyden des Nickels und Kobalts durch kohlensauren Baryt und das Kobaltoxyd vom Nickeloxyd durch salpetrigsaures Kali geschieden.

Nach Abzug von etwas Quarz und kohlensaurem Kalk ergab sich die Mischung:

Arsenik . .	72,00	7,68 As
Schwefel . .	0,43	0,21
Eisen . . .	17,39	4,97
Nickel . . .	7,00	1,90
Kobalt . .	1,94	0,52
	99,76	

Der Schwefelgehalt deutet auf Beimengung eines kleinen Theils von Arsenopyrit; wird dieser berechnet und abgezogen, so ergiebt sich die Formel

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Ni}\\ \mathrm{Co}\end{matrix}\right\}\mathrm{As_2} + 2\mathrm{FeAs_2}.$$

Diese Mischung ist daher ein Analogon zum *Safflorit*, welchen ich zuerst als *Eisenkobaltkies* bestimmt und $= \mathrm{CoAs_2} + 2\mathrm{FeAs_2}$ zusammengesetzt gefunden habe*). Sie ist ähnlich der Mischung des von Shepard benannten *Chathamit* von Chatham in Connecticut, welchen Shepard und Genth analysirt haben und ist dahin zu stellen.

XLII.

Ueber die absorbirende Kraft des Eisenoxyds und der Thonerde in Bodenarten.

Eine Anzahl Versuche, welche R. Warrington jun. über diesen Gegenstand anstellte, lieferten nachstehendes Ergebniss (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 1, Jan. 1868).

Directe Versuche mit Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat lehrten, dass dieselben sehr leicht eine Lösung von phosphorsaurem Kalk in Kohlensäure haltigem Wasser zersetzen und die Phosphorsäure sich aneignen. In dem Maasse

*) S. m. Grundzüge der Mineralogie p. 300.

Digitized by Google

wie Bodenarten jene beiden Oxydhydrate enthielten, zeigten sich dieselben Eigenschaften. Wenn die Bodenarten arm an Kalk sind, fixiren sie auch Kalk, diesen aber in Gestalt von Carbonat, nicht von Phosphat.

Den Gehalt der Phosphorsäure eines Bodens glaubt der Vf. ganz an Eisenoxyd gebunden, wenigstens in letzter Instanz und diese Absorption setzt der Vf. auf Rechnung chemischer Affinität, nicht physikalischer Attraction. Dagegen läugnet er nicht, dass, wie die Versuche Völker's und Way's ausweisen, auch ein kalkreicher Boden viel phosphorsauren Kalk und Kohlensäure binden könne.

Ferner hat der Vf. Versuche mit reinem Eisenoxydhydrat (mit 15,66 p.C. Wasser) und mit Thonerdehydrat (mit 33,14 p.C. Wasser) gegenüber verschiedenen andern Salzen gemacht.

Die Resultate waren folgende:

Es absorbirten	Stärke der Lösung. p.C. Salz	p.C. Kali $\dot{K}$	100 Th. wasserfreies Eisenoxyd an Salz	an $\dot{K}$	100 Th. wasserfreie Thonerde an Salz	an $\dot{K}$
von kohlensaurem Kali . . .	0,995	0,678	8,39	5,72	2,27	1,55
„ schwefelsaurem Kali . .	1,077	0,582	2,27	1,23	0,84	0,45
„ Chlorkalium	1,053	0,664	0,42	0,27	—	—
„ Salpeter	1,049	0,488	0,45	0,21	0,42	0,19
„ kohlensaurem Ammoniak .	0,930	0,329	6,31	2,23 NH_3	3,12	1,10 NH_3
„ schwefelsaurem Ammoniak	1,382	0,356	2,54	0,66 „	1,13	0,29 „
„ salzsaurem Ammoniak . .	0,958	0,304	0,24	0,08 „		
„ salpetersaurem Ammoniak	1,552	0,330	0,41	0,09 „		

Hieraus ergiebt sich, dass die Absorptionskraft des Eisenoxyds grösser ist als die der Thonerde. Aber im Boden ist der Unterschied zwischen dem Betrag der verschiedenen absorbirten Salze viel geringer als bei den reinen Oxydhydraten. Während vom Nitrat des Kalis und Ammoniaks nur sehr kleine Mengen durch die Hydrate absorbirt werden, nimmt der Boden beträchtliche Mengen davon oder vom Alkali derselben auf.

Eine sehr auffällige Beobachtung ist diese: dass die Flüssigkeit, in welcher Eisenoxyd mit Ammonium-Sulfat, Ni-

Digitized by Google

trat und Chlorid in Berührung gewesen war, stark alkalisch reagirte und die Zersetzung des Ammoniaksulfats durch Thonerde war derartig, dass auf 10 Aeq. Ammoniak 28,2 Aeq. Schwefelsäure absorbirt waren. Ebenso nehmen sowohl Eisenoxyd wie Thonerde aus dem Kalicarbonat mehr Kohlensäure auf als Kali. Diese Thatsachen führen den Vf. besonders zu der Annahme, dass in derartigen Absorptionen eine schwache chemische Affinität im Spiel sei.

Die entstandenen Verbindungen der Oxydhydrate mit den Alkalisalzen werden durch Wasser zwar zerlegt, aber schwierig. Das mit Kalicarbonat gesättigte Eisenoxyd verlor nach zweimaligem Waschen $^2/_3$ seines Kalis. Das mit Ammoniak bereitete Eisenoxyd enthielt nach 14 Waschungen noch 0,042 p.C. Ammoniak (auf $\ddot{F}e$ berechnet).

Wenn nun auch der Vf. nicht vergisst, dass im Boden sowohl der Humus, wie die Silicathydrate und andere absorbirende Medien anwesend sind und die Absorptionskraft nicht allein auf Rechnung des meist reichlich vorhandenen Eisenoxydhydrats und der selten freien Thonerde zu setzen sei, so wollte er doch in Bezug auf die beiden letzteren einige experimentelle Belege gewinnen und dem Eisenoxyd zu einer grösseren Wichtigkeit und Berücksichtigung verhelfen.

XLIII.

Notizen.

1) Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Harnstoff, Ammoniak und Acetamid.

Die eigenthümliche oxydirende Wirkung des Chamäleons in alkalischer Lösung haben Wanklyn und Gamgee auf die in der Ueberschrift genannten Stoffe geprüft (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 25, Jan. 1868).

Harnstoff, im Betrag von 0,1 Grm. mit 10 Wasser, 10 Natronhydrat und 1 übermangansaurem Kali 12 Stunden lang auf 130° C. erhitzt, gab 15 C.C. Stickgas, d. h. noch nicht die Hälfte seines Stickgehalts und nur so wenig Ammoniak, als 0,0032 Grm. Stickstoff entspricht. Der übrige Stickstoffgehalt

Digitized by Google

muss also in Salpetersäure verwandelt sein. Wurde sonst *caeteris paribus* der Harnstoff auf die Hälfte vermindert und die Temperatur 4 Stunden auf 200° C. gesteigert, so blieb viel mangansaures Salz übrig und fast sämmtlicher Stickstoff des Harnstoffs wurde als Gas frei.

In sehr verdünnten Lösungen und bei nur 100° C. wird aus dem Harnstoff zwar eine grössere Menge Ammoniak frei, aber doch nicht mehr, als 22 p.C. des im Harnstoff enthaltenen Stickstoffs entspricht.

Aus dieser Thatsache machen die Vff. einen Schluss auf die Constitution des Harnstoffs und leiten ihn ab von 1 Mol. Sumpfgas, in welchem folgende Vertretungen stattfanden

$$\text{Є}\begin{cases}\overset{\|}{N}H\\ NH_2\\ \text{Θ}H\end{cases}, \text{ das benachbarte Guanidin ist } \text{Є}\begin{cases}\overset{\|}{N}H\\ NH_2\\ NH_2\end{cases}.$$

Ammoniak als Sulfat und Chlorid angewandt in der Proportion von 0,05 NH_4Cl auf $2\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\dot{M}}n$, 10 $\dot{K}\dot{H}$ und 10 Wasser wurde bei 150° fast ganz zu Salpetersäure oxydirt.

Acetamid in dem Verhältniss 0,05 Grm. zu 1 $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\dot{M}}n$, 10 $\dot{K}\dot{H}$ und 10 Wasser, bis 160° C. erhitzt, gab kein Gas und nur 0,0005 Gr. Ammoniak, der übrige Stickstoff muss daher zu salpetriger oder Salpetersäure oxydirt sein.

---

2) Explosive Gemenge.

Pool giebt folgende Vorschriften zur Bereitung explosiver Gemenge mit Leim, chlorsaurem Kali und Salpeter (Compt. rend. t. 65, p. 347).

1. Verfahren. Nachdem man Leim mit kaltem Wasser gewaschen hat, erhitzt man ihn gelinde mit etwas Salpetersäure. Man dampft von Neuem ab, nimmt wieder mit Wasser auf und sättigt die Säure mit kohlensaurem Baryt. Man dampft zur Trockne ab unter Zusatz von Schwefel. Dann wird von Neuem in Wasser aufgenommen und der Salpeter zugefügt in dem Verhältniss von 2 Th. Leim, 1 Th. Schwefel und 6 Th. Salpeter.

2. Verfahren ohne Säure. Der Leim wird in heissem Wasser geschmolzen. Man setzt die Hälfte des Salpeters und

Digitized by Google

darauf den Schwefel zu. Dieser vereinigt sich leicht mit dem Leim. Man erhitzt bis die Masse zu einem gleichförmigen Teige geworden ist und fügt dann die andere Hälfte des Salpeters hinzu.

Diese beiden Gemenge ohne chlorsaures Salz geben nur eine langsame Verbrennung und da sie keine freie Kohle enthalten, so können sie mit dem gewöhnlichen Pulver gemengt werden, z. B. im Verhältniss 1 : 5 Schiesspulver. Diese explosiven Gemenge können wegen ihres niedrigen Preises mit Vortheil in der Feuerwerkerei angewendet werden. Man verändert die Proportionen je nach dem Zwecke. Die Strontianfarbe wird sehr leicht mit diesem Gemenge erhalten, wenn man einerseits 3 Th. salpetersauren Strontian und 1 Th. Kohle, andererseits 5 Th. Leim, 7 Thl. Salpeter und 5 Thl. chlorsaures Kali anwendet.

---

3) Synthese der Capronsäure.

In analoger Weise wie Essigsäure künstlich bereitet wurde (dies. Journ. 78, 223) haben **Wanklyn** und **Schenk** die Capronsäure künstlich dargestellt. (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 31, Jan. 1868.)

Es wurde aus Jodamyl zunächst Quecksilberamyl und aus diesem Zinkamyl bereitet in der von **Frankland** und **Duppa** angegebenen Art. Das Zinkamyl mit Natrium im Wasserbad erhitzt, gab Natriumamyl und in dieses wurde Kohlensäure eingeleitet.

Nach vollendeter Reaction setzt man Wasser zu, dampft zur Trockne und destillirt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Das ölige Destillat hatte den Geruch nach Capronsäure und lieferte ein Barytsalz, welches 37,56 p.C. Ba enthielt, die Rechnung für $C_6H_{11}BaO_2$ verlangt 37,33 p.C. Das betreffende Silbersalz enthielt 48,53 p.C. Silber, berechnet 48,43.

Es verläuft demnach die Reaction so

$$NaC_5H_{11} + CO_2 = C_6H_{11}NaO_2.$$

Digitized by Google

XLIV.

Ueber die Analyse der Trinkwässer.

Die grossen Schwierigkeiten, welche die Bestimmung namentlich der organischen Bestandtheile und des salpetrigsauren und salpetersauren Ammoniaks in den Trinkwässern darbietet, haben E. Frankland und H. E. Armstrong zu neuen Versuchen über diesen Gegenstand veranlasst (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 77, März 1868). Sie unterziehen die bisher üblichen Methoden einer Kritik und geben ihr eigenes Verfahren an.

1) *Bestimmung des festen Rückstandes.* Die jetzt gebräuchliche Verdampfung eines Volums Wasser unter Zusatz einer bestimmten Menge kohlensauren Natrons ist durchaus verwerflich, weil sowohl die vorhandenen Ammoniaksalze als auch der vorhandene Harnstoff zersetzt und verflüchtigt werden. Für Zersetzung des Harnstoffs liefern die Vff. Zahlenbelege. Ganz zu vermeiden ist ein Verlust beim Verdampfen nicht, auch wenn kein Natroncarbonat zugesetzt wird, aber der Fehler ist nicht so gross. Die Vff. trocknen ferner nur bei 100° C. und rechnen das hierbei im Rückstand verbleibende Wasser zu den festen Bestandtheilen, da es in chemischer Verbindung mit Salzen ist. Gross ist der Betrag solchen Wassers nicht, wenn die Salze nicht zufällig viel Gyps, Bittersalz und Chloride enthalten. Es bestand z. B. der Rückstand von 100000 Th. Themsewasser bei 100° aus 27,02, bei 130° aus 26,54.

2) *Bestimmung der flüchtigen, verglühbaren (organischen) Substanzen.* Das Verfahren, den an der Luft geglühten Rückstand mit kohlensaurem Wasser einzutrocknen und bei 130° zu wägen, giebt besonders falsche Resultate, wenn man mit Natroncarbonat (siehe 1) verdampft hatte. Es bleibt alsdann ein beträchtlicher Antheil organischer Materie unverflüchtigt, besonders wenn Harnstoff da war, und diess geschieht wahrscheinlich in Gestalt von cyansaurem Natron. Denn als gewogene kleine Mengen Harnstoff mit kohlensaurem Natron verdampft und geglüht wurden, schwankte der im Rückstand

Digitized by Google

verbleibende Theil organischer Materie zwischen 71,8 und 85,4 p.C. der angewandten.

Eine andere unerklärliche Fehlerquelle entsteht zuweilen bei gewissen Wässern, insofern bei wiederholter Behandlung mit (reinem) kohlensauren Wasser nach jedem Glühen der Rückstand an Gewicht zunimmt, bis er selbst grösser wird als vor der Einäscherung.

Den Glühverlust für organische Substanz zu halten, fällt zwar Niemand mehr ein, aber es ist aus ihm auch nicht einmal ein annähernder Schluss auf die Menge derselben erlaubt. Höchstens kann man aus bedeutendem Glühverlust auf wahrscheinliche Anwesenheit organischer Materien schliessen. Oft kann es zutreffen, dass bei Wässern, die viel Auswurfsstoff enthalten, der Glühverlust geringer ist, als der blosse Kohlenstoffgehalt der Auswurfsstoffe, andererseits ergiebt sich oft ein grosser Glühverlust bei Wässern, die fast frei von organischen Stoffe sind.

3) *Ermittelung der organischen Stoffe durch übermangansaures Kali* ist neuerdings mehrfach versucht, selbst quantitativ, aber die Versuche der Vff. weisen aus, dass jene Methode durchaus werthlos ist. Sie prüften dieselbe an sehr verdünnten Lösungen von Gummi, Zucker, Leim, Harnstoff, Kreatin, Oxalsäure u. a. und es stellte sich heraus, dass nur die letztere völlig durch Chamäleon zersetzt wird, alle anderen unvollständig, namentlich von Kreatin, Hippursäure und Harnstoff im günstigsten Fall der 50. Theil. — Aber auch zu qualitativen Proben auf Anwesenheit von faulenden Materien, wozu man neuerdings wenigstens das Chamäleon geeignet wähnte, ist es untauglich. Höchstens darf man sagen, dass, wenn ein klares farbloses Wasser viel Chamäleon entfärbt, ist es zweifelhafter Güte, insofern es verdächtig ist, mit zerfallenden organischen Stoffen in Berührung gewesen zu sein. Dagegen kann ein gelbliches Wasser, welches ebenfalls viel Chamäleon entfärbt, unschuldig sein, wenn die gelbe Farbe von torfiger Materie herrührt. Gelbliche oder bräunliche Farbstoffe können durch Thonerdehydrat niedergeschlagen werden, aber ein so geklärtes farbloses Wasser kann noch erhebliche Mengen organischer Bestandtheile enthalten.

Digitized by Google

4) *Bestimmung von salpetriger und Salpetersäure* würde am besten nach Pugh's Verfahren geschehen, wenn nicht unglücklicher Weise Zinnchlorür durch viele organische Substanzen in Chlorid verwandelt würde, wie z. B. durch Stärke, Zucker u. s. w. Directe Versuche lehrten, dass desshalb das Verfahren ganz unbrauchbar ist, selbst wenn man bei der möglichst niedrigen Temperatur operirt.

5) *Ermittelung des Ammoniaks* durch Abdestillation mit Natroncarbonat ist fehlerhaft, weil dadurch auch Harnstoff zersetzt wird und die Prüfung auf Ammoniak direct mittelst Nessler's Reagens ist desshalb so unsicher, weil viele Wässer ein wenig gelblich gefärbt sind und bei Anwesenheit von kohlensaurem Kalk durch Nessler's Reagens sich trüben, was die Genauigkeit der Farbenerkennung äusserst beeinträchtigt.

In Bezug auf die Verbesserungen, welche die Vff. vorschlagen, ist die zu No. 1 schon oben angeführt: Eindampfen ohne Zusatz von Natroncarbonat und Trocknen bei 100°.

Rücksichtlich *der Bestimmung der organischen Stoffe* haben die Vff. ein Verfahren ermittelt, durch welches genau der Kohlenstoff und Stickstoff organischer Körper bestimmbar ist, ohne dass der Kohlenstoff der Carbonate und der Stickstoff der salpetrigen und Salpetersäure daran Theil nehmen. Wenn man nämlich Wasser einige Minuten lang mit hinreichend schwefliger Säure kocht und dann verdampft, so ist alle salpetrige und Salpetersäure zerstört und der Rückstand enthält auch keine Spur Kohlensäure mehr. Man verfährt im Einzelnen so:

Zu 2 Liter Wasser setzt man 60 C.C. frisch bereitetes gesättigtes schwefligsaures Wasser und verstopft die Flasche, um nach Bequemlichkeit davon zu entnehmen. Etwa die Hälfte davon kocht man einige Minuten, setzt 0,2 Grm. schwefligsaures Natron zu, um die entstehende Schwefelsäure zu binden und dampft zur Trockne. Um alle salpetersauren Salze zu zerstören, ist es gerathen, ein Paar Tropfen Eisenchloridlösung hinzuzufügen. Es ist nöthig, das Gefäss während des Verdampfens mit einer Scheibe Filtrirpapier bedeckt zu halten, sonst fallen organische Substanzen hinein. Der

Digitized by Google

trockne Rückstand wird dann mit mehreren Grammen chromsauren Bleioxyds inng vermischt und in einer Verbrennungsröhre erhitzt, indem man auf das Gemisch gekörntes Kupferoxyd und auf dieses Kupferdrehspähne schichtet. Das eine Ende der Röhre ist zugeschmolzen, das andere ausgezogen und dieses setzt man mit einer Sprengel'schen Quecksilberpumpe in Verbindung, durch welche zuerst luftleer gemacht wird, dann die entweichenden Gase über Quecksilber aufgefangen werden. Sie bestehen aus Kohlensäure, Stickstoff und Stickoxyd und werden nach bekannter Weise getrennt. Die Vff. geben eine Zeichnung des Apparats, auf welche wir im Original verweisen. Ebenso findet sich eine Zeichnung für den Apparat zu den Gasanalysen in einer besonderen Abhandlung Frankland's in demselben Heft des Journ. Chem. Soc. p. 110.

Der als Resultat der Analyse erhaltene Stickstoffgehalt gehört zum Theil der organischen Materie, zum Theil den Ammoniaksalzen an. Letztere werden in einer Sonderprobe, wie nachher erörtert werden soll, durch Nessler's Reagens ermittelt.

Bei Ermittelung so geringer Mengen Kohlenstoff und Stickstoff ist es natürlich erforderlich, durchaus davon freie Reagentien anzuwenden und daher machen die Vff. besonders darauf aufmerksam, dass man nie auch noch so gut geglühtes aus Nitrat bereitetes Kupferoxyd verwende und das chromsaure Blei vorher stundenlang zur Rothgluth erhitze. Nicht minder wichtig ist es, die gute Wirkung der Sprengel'schen Pumpe vorher zu prüfen. Die Vff. geben eine grosse Anzahl Belege in Analysen bekannter Körper für die Zuverlässigkeit ihres Apparats und der vorgeschlagenen Methode. Bei dieser Gelegenheit prüften sie auch die von Wanklyn, Chapman und Smith jüngst empfohlene Bestimmungsweise des Stickstoffs mittelst Kali und Chamäleon, wodurch aller Stickstoff als Ammoniak entweichen soll. Aber die Annahme wird durch die Versuche widerlegt. Auch nicht einmal ein constanter Bruchtheil des anwesenden Stickstoffs geht als Ammoniak weg, wie neuerdings Wanklyn sich verbessert hat, und diese Methode giebt also keine brauchbaren Resultate.

Digitized by Google

Bestimmung des Stickstoffs der Nitrate und Nitrite, geschieht nach der schon vor langer Zeit von W. Crum empfohlenen Methode (dies. Journ. **41**, 201). Dabei ist zu beobachten, dass keine Chloride anwesend seien und dass mit dem Quecksilber heftig geschüttelt wird. Man beobachtete, dass Harnsäure, Hippursäure, Harnstoff und Kreatin unter denselben Umständen keine Spur Gas entwickeln.

Zur Entfernung der Chloride behandelt man den Verdampfungsrückstand mit ein wenig destillirtem Wasser und Silbersulfat, filtrirt, wäscht aus und verdampft das Filtrat auf 2—3 C.C., welche dann in ein mit Quecksilber gefülltes Rohr übertragen und hier mit etwa ihrem doppelten Volum concentrirter reiner Schwefelsäure geschüttelt werden. Das entwickelte Stickoxyd kann man in eine Messröhre transportiren, wenn das erste Rohr nicht getheilt war. Das Volum des Stickoxyds repräsentirt, da es doppelt so gross ist, als das in ihm enthaltene Stickgas, sowohl den Stickstoff der Nitrate wie den der Nitrite.

Schätzung des Ammoniaks. Wenn die Menge des durch Destillation mit Natroncarbonat erhaltenen Ammoniaks nicht mehr als 0,01 in 100000 Th. beträgt, so muss man sich begnügen, die Bestimmung mit Nessler'schem Reagens nach Hadow's Verfahren vorzunehmen. Ist aber die Menge des Ammoniaks weit grösser, so dass man Zersetzung des Harnstoffs annehmen kann, dann muss die directe Bestimmung mit Nessler's Reagens in dem undestillirten Wasser vorgenommen werden. Da diess nur mit Erfolg in klarem und von Erdcarbonaten freiem Wasser geschehen kann, so setzt man ein wenig Chlorcalcium zu und fällt dann mit kohlensaurem Natron. Der niederfallende kohlensaure Kalk reisst den Farbstoff mit nieder und das Wasser bleibt bei Zusatz von Nessler's Reagens klar. Die Beobachtung der Farbenveränderung geschieht am besten in einem etwa 7 Zoll hoch mit 100 C.C. des Wassers angefüllten Glase, zu welchem 1 C.C. Nessler'sche Lösung gesetzt wird. Man beobachtet das auf weissem Papier an einem Fenster stehende Glas, indem man schief auf die Oberfläche der Flüssigkeit sieht.

Schliesslich schlagen die Vff. vor, denjenigen Theil des

Digitized by Google

Stickstoffs, welcher in den Nitraten, Nitriten und Ammoniak enthalten ist, nach Abzug des durch das Regenwasser hinzugebrachten, als Maassstab für die Verunreinigung eines solchen Wassers durch frühere Auswurfsstoffe anzusehen, insofern diese bei ihrer Oxydation ihren Stickstoff in die genannten Verbindungen überführen. Sie berechnen auch auf Grund dieses Stickstoffs die ehemalige Verunreinigung eines Wassers mit den Auswurfsstoffen. Da diese Berechnung sich auf den erfahrungsmässigen Stickstoffgehalt der Londoner Kloakenwässer und der Rothampsteader Regenwässer gründet, so gehen wir nicht näher darauf ein, sondern verweisen auf das Original.

Gegen die im Vorstehenden beschriebene Methode der Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs organischer Materien in den Trinkwässern machen Wanklyn, Chapman und Smith einige Bedenken geltend und behaupten, dass das Verfahren Frankland's und Armstrong's keineswegs genauer sei, als das ihrige mittelst übermangansauren Kalis. Sie wären sich wohl bewusst, dass letztere Methode nicht allen organischen Stickstoff in Form von Ammoniak wiedergebe, aber sie hätten auch weiter nichts gewollt und behauptet als dass man von der im Wasser enthaltenen Albuminmaterie einen constanten Bruchtheil des Stickstoffs als Ammoniak erhalte, und dieser werde durch ihre Methode genügend genau ermittelt (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 152, April 1868).

Die Bedenken gegen Frankland's und Armstrong's Verfahren, mittelst Verbrennung Kohlenstoff und Stickstoff zu bestimmen, sind folgende:

1) Die Genauigkeit der Ermittelung einer Quantität von Kohlenstoff und Stickstoff, die für 1 Liter Wasser meist nur Bruchtheile eines Milligramms ausmachen, ist erheblich geringer, als aus den Beleganalysen zu folgern ist, in denen mit Mengen, die 15 Mgrm. Kohlenstoff und bis 9 Mgrm. Stickstoff enthalten, operirt wurde. Und die Sicherheit wird noch viel geringer, wenn man erwägt, welchen langen Process die Substanz, die nachher verbrannt werden soll, erst durchzumachen hat. Die Differenzen der einzelnen Analysen enthalten Zah-

Digitized by Google

len, welche innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Dafür geben die Vff. eine Anzahl Belege, in denen sie dasselbe Wasser mittelst ihrer eignen und mittelst Frankland's und Armstrong's Verfahren analysirten.

2) Einen grossen Nachtheil in Frankland's und Armstrong's Methode macht das nothwendige Eindampfen mit schwefliger Säure aus. Allerdings werden dadurch die salpetrigsauren und salpetersauren Salze zerstört, aber nur dann leicht, wenn freie Schwefelsäure übrig bleibt. Damit diese nicht auf organische Bestandtheile beim letzten Eindampfen zerstörend einwirke, soll stets so viel eines Natron-, Kalk- oder Magnesia-Salzes da sein, um sie zu binden. Die Vff. haben aber die Beobachtung direct gemacht, dass wenn man für die Bindung der Schwefelsäure sorgt, trotz erneuter schwefliger Säure die Nitrate nicht völlig zersetzt werden, und dann ist natürlich die spätere Stickstoffsbestimmung falsch.

3) Ein fernerer Uebelstand ist die etwaige Anwesenheit freien Ammoniaks. Da man am Schluss den Stickstoffgehalt des Ammoniaks von dem in der Verbrennungsanalyse summarisch erhaltenen abziehen soll, so darf natürlich während des Verdampfens des Wassers nichts vom Ammoniak verloren gehen. Diess geschieht aber und, wie die Vff. behaupten, sogar dann, wenn mit Zusatz von einer Säure verdampft wird.

Am Schlusse dieses Aufsatzes geben die Vff. eine neue Tabelle von Analysen verschiedener Trinkwässer nach ihrem Verfahren (mit Chamäleon), in denen die grosse Uebereinstimmung in dem Albuminoid-Ammoniak-Gehalt bemerkenswerth ist.

Digitized by Google

XLV.

Zur Prüfung der Fr. Field'schen Methode der Chlor-, Brom- und Jodbestimmung.

Von

M. Siewert.

(A. d. Zeitschr. f. d. gesamm. Naturwissensch. Jan. 1868.)

In der vierten Auflage seiner quantitativen Analyse erwähnte Fresenius der*) Field'schen Methode**) zur Chlor-Brom-Jodbestimmung, wenn diese neben einander in einer Flüssigkeit vorkommen und quantitativ bestimmt werden sollen, nur in einer Anmerkung und führte als Grund dafür an, dass die Methode von Field desshalb unbrauchbar sein müsse, weil Jodsilber in Jodkalium, Bromsilber in Bromkalium löslich seien. Field suchte darauf in einer spätern Arbeit***), die mir leider nicht zugänglich gewesen ist, da sie ausser der kurzen Erwähnung in den Kopp'schen Jahresberichten (1860) in keine deutsche Zeitschrift übergegangen ist, durch Versuche darzuthun, dass bei ausreichender Verdünnung weder Jodnoch Bromsilber selbst in einer überschüssig Jod- und Bromkalium haltenden Flüssigkeit löslich seien und daher der von Fresenius seiner Methode gemachte Vorwurf ungerechtfertigt sei, worauf Fresenius in seiner neuesten Auflage†) die Methode von Field aufgenommen hat, indem er bemerkt, dass dieselbe in theoretischer Beziehung von grossem Interesse sei, aber sich zur Anwendung nur dann eigne, wenn alle 3 Halogene in ziemlichen Mengen zugegen sind.

Die Field'sche Methode basirt auf der verschieden kräftigen Affinität der drei Haloide zum Silber und Field sagt: Wenn Brom und Chlor in einer neutralen Flüssigkeit enthalten sind, so wird bei der Fällung durch salpetersaures Silberoxyd zuerst das Brom als Bromsilber ausgefällt werden, wenn

*) Fresenius' Quant. Analyse, 4. Aufl., p. 465.

) Chem. Gaz. 1857, No. 318; dies. Journ. **73, 404; Dingl. polyt. Journ. **146**, 136.

***) Chem. News 2, 325 (1860); Kopp, Jahrber. 1860, p. 618.

†) 5. Aufl., p. 540.

Digitized by Google

Chlor und Jod zusammen vorkommen, wird erst alles Jod als Jodsilber, wenn alle drei Haloide zusammen vorkommen erst alles Jod, dann alles Brom und zuletzt bei einem Ueberschuss der Silberlösung das Chlor als Chlorsilber ausgefällt werden. Wird ferner ein Gemenge von Brom- und Chlorsilber mit verdünnter überschüssiger Bromkaliumlösung 24 Stunden in der Kälte oder 10 Minuten in der Hitze digerirt, so wird alles vorhandene Chlorsilber in Bromsilber übergeführt; ferner wenn Brom- und Chlorsilber mit überschüssiger verdünnter Jodkaliumlösung in derselben Weise behandelt werden, entsteht reines Jodsilber. Field hat jedoch bei seinen synthetischen Versuchen zur Begründung seiner Methode das Gemenge der 3 Haloidverbindungen stets mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt, wobei natürlich die ganze Menge der Haloide in den Silberniederschlag eingehen musste. Hat man nun aber in Salzsoolen dem Kochsalz gegenüber nur äusserst geringe Mengen von Brom- und Jodverbindungen, so würde man, um nach dieser Methode einigermassen von einander abweichende Wägungsresultate nach dem Kochen der ursprünglichen Niederschläge mit überschüssiger Brom- resp. Jodkaliumlösung zu erhalten, vorausgesetzt, dass wirklich eine vollkommene Umwandlung stattfindet, sehr grosse Mengen ursprünglicher Salzsoolen mit Silberlösung fällen müssen, also einerseits eine grosse Menge Silberlösung verbrauchen, andererseits auch sehr bedeutende Niederschläge zur Wägung bringen müssen und zwar um Verluste an Brom und Jod zu vermeiden, die unfehlbar bei der Verbrennung der Filter entstehen müssten, ziemlich grosse gewogene Filter, die vorher vollkommen mit Säure und Wasser völlig ausgewaschen wären, zur Filtration benutzen. Würde aber wirklich selbst bei Gegenwart von einer stark überschüssigen Menge einer Chlorverbindung durch zugesetzte Silberlösung aus einem Gemenge der Chlor-Brom-Jodlösung zuerst nur Jod- und Bromsilber abgeschieden, so würde die Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Brom-Jodverbindungen neben viel Chlorverbindungen ausserordentlich vereinfacht werden können, dadurch, dass man mit einer titrirten Silberlösung nur partiell ausfällt, jedoch immer so weit, dass man mehr titrirte Silberlösung anwendet, als zur

Digitized by Google

Ausfällung des vorhandenen Brom und Jod nothwendig ist, so dass man noch eine geringe Menge Chlorsilber mit im Niederschlage hat. Man würde dann auch nur zwei Fällungen zu machen haben, da man nur nöthig hätte, den einen ursprünglichen Niederschlag von Chlor-, Brom- und Jodsilber auf einem gewogenen Filter zu filtriren, auszuwaschen und nach dem Trocknen bei 100° zu wägen, den andern nach oberflächlichem Auswaschen mit überschüssiger verdünnter Bromkalium-Lösung zu behandeln und ebenfalls nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen zur Wägung zu bringen; denn die Ausfällung einer dritten gleich grossen Portion ursprünglicher Salzlösung mit der gleichen Quantität titrirter Silberlösung, die man in den beiden ersten Fällen angewendet hatte, wäre überflüssig, weil man durch einfache Berechnung nach dem Atomgewichte aus einer bestimmten Anzahl Cubikcentimeter titrirter Silberlösung das Jodsilber berechnen könnte. Es wären also $^1/_3$ an Arbeit und $^1/_3$ Differenz an der Genauigkeit, die durch einen Wägungsfehler bedingt wäre, gespart, und ausserdem ein geringerer Verbrauch an Silberlösung und Arbeit mit mässigen Niederschlägen erzielt.

Indem ich von dieser Idee ausgehend die letzte und wichtigste Consequenz des Field'schen Princips bei der Analyse der Soolenmutterlaugen der hiesigen königl. Saline ziehen und zur Anwendung bringen wollte, erhielt Herr stud. phil. Reinwarth aber so widersinnige Resultate*), dass ich mich

*) A. Gewicht I von $Ag(Cl + Br + J) = 0{,}2490$ Grm.
II „ $Ag(Br + J) = 0{,}3558$ „
III „ $AgJ = 0{,}4195$ „

$$Br - Cl : AgCl = II - I : x$$
$$44{,}5 : 143{,}5 = 0{,}1068 : x$$

$x = AgCl = 0{,}3444$ Grm., also mehr als der Niederschlag I selbst betragen hatte.

$$J - Br : AgBr = III - II : x$$
$$47 : 188 = 0{,}0637 : x$$
$$x = AgBr = 0{,}2548 \text{ Grm.},$$

ein jedenfalls ganz unrichtiges Resultat, wenn im ersten Niederschlage 0,3444 Grm. AgCl vorhanden gewesen wären.

B. Gewicht I von $Ag(Cl + Br + J) = 0{,}3138$ Grm.
II „ $Ag(Br + J) = 0{,}3770$ „
III „ $AgJ = 0{,}4700$ „

Digitized by Google

zur Anstellung mehrerer Versuche zur Prüfung der Field'schen Methode entschloss, die ich im Folgenden mittheile.

Es wurde zunächst der Grad der Reinheit des zu benutzenden Brom- und Jodkaliums zu bestimmen gesucht, wobei sich ergab, dass das käufliche Jodkalium als fast chemisch rein zu bezeichnen war; denn

1) 0,415 Grm. KJ ($= {}^1/_{400}$ At.) gaben mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt unter Zusatz von Salpetersäure bis zum Klarwerden der Flüssigkeit gekocht, 0,5852 Grm. Silberniederschlag.

2) 0,415 Grm. KJ in derselben Weise behandelt, aber nach dem völligen Auswaschen mit überschüssigem KJ gekocht, filtrirt und ausgewaschen 0,5872 Grm. AgJ statt 0,5875 Grm. AgJ. Demnach enthielt das zur Anwendung gebrachte KJ 99,61 p.C. wirkliches Jodkalium und 0,39 p.C. eines anderen Haloidsalzes, wahrscheinlich Chlorkalium. Da aber die Wägungsdifferenz von 0,0028 Grm. auch durch andere Fehler bedingt sein kann, so konnte das vorliegende Jodkalium wohl als hinlänglich rein in Benutzung genommen werden.

Anders verhielt es sich mit dem käuflichem Bromkalium; denn

1) 0,2975 Grm. $= {}^1/_{400}$ At. KBr gaben nur 0,3804 Grm. Silberniederschlag.

2) 0,2975 Grm. mit überschüssiger Silberlösung unter Zusatz von NO_5 ausgefällt, völlig ausgewaschen und mit überschüssigem KBr gekocht, gaben 0,3867 Grm. AgBr, anstatt 0,47 Grm. AgBr. Demnach enthält das käufliche KBr an wirklichem Bromkalium nur 76,6 p.C., ausserdem 3,53 p.C. Chlorkalium und 19,87 p.C. schwefelsaures Kali.

Sodann wurde, um zu constatiren, dass sich AgCl in

Aus diesen Resultaten ergiebt sich für

AgCl = 0,2039 Grm.
AgBr = 0,0597 „
AgJ = 0,0500 „

Es müsste nach diesem Versuche die Soolenmutterlauge ca. gleiche Mengen Jod und Bromverbindungen enthalten, während durch salpetersaures Palladiumoxydul kaum Spuren von Jod nachgewiesen werden konnten.

Digitized by Google

AgBr und Chlor- und Bromsilber in Jodsilber durch Kochen mit überschüssiger verdünnter Bromkalium- resp. Jodkaliumlösung vollständig überführen lasse, eine Reihe von Versuchen angestellt.

a) AgCl zu AgBr.

1) 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung wurden mit Salzsäure kochend ausgefällt und gaben die berechnete Menge AgCl = 0,4305 Grm.

2) 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung wurden ebenso in AgCl übergeführt und dann nach dem vollständigen Auswaschen mit 1 Grm. KBr 45 Min. gekocht. Das Filtrat gab mit NH_4S versetzt selbst nach 24stündigem Stehenlassen keine Ausscheidung von Schwefelsilber. Das Gewicht des entstandenen Bromsilbers betrug 0,5592 Grm. statt 0,5640 Grm.; mithin waren 0,01555 Grm. = 3,61 p.C. AgCl nicht umgewandelt worden.

3) Es wurden 2 Mal gleiche Anzahl C.C. einer nicht völlig richtig stehenden $\frac{N}{10}$ Silberlösung mit überschüssiger Salzsäure kochend ausgefällt; der eine Niederschlag wog 0,4404 Grm.; der zweite wurde mit 1 Grm. KBr in 300 C.C. Wasser 1 Stunde gekocht. Das Gewicht dieses Silberniederschlags betrug 0,573 Grm. statt 0,5769 Grm.; es hatte also durch das längere Kochen auch eine vollständigere Ueberführung stattgefunden; trotzdem waren noch 0,01258 Grm. = 2,85 p.C. AgCl unumgewandelt geblieben. Silber konnte im Filtrate nicht nachgewiesen werden.

b) Ag(Br + Cl) zu AgJ.

1) 60 C.C. völlig richtig stehender $\frac{N}{10}$ Silberlösung wurden erst mit einer chlorbromhaltigen Flüssigkeit völlig ausgefällt und dann der Niederschlag mit überschüssiger Jodkaliumlösung 10 Min. gekocht. Das Gewicht des erhaltenen Jodsilbers betrug 1,4102 Grm. statt 1,4100 Grm.

2) Dieselbe Operation wiederholt, aber 60 Min. mit Jodkalium gekocht gab fast dasselbe Resultat; das Gewicht des Jodsilbers betrug 1,4104 Grm. Beide Male war also ein

Digitized by Google

kleines Plus von einigen Decimilligrammen gewogen, im Filtrat war natürlich kein Silber nachweisbar.

Ein für allemal sei bemerkt, dass stets die Flüssigkeitsmenge, in der die Niederschläge erzeugt, resp. mit 1 Grm. KBr oder KJ gekocht wurden, 300 C.C. betrug.

Um andererseits zu erfahren, ob AgJ und AgBr bei anhaltendem Kochen mit KBr resp. NaCl zu AgBr oder AgCl, wenn auch nur theilweise, umgewandelt werden könnten, wurden folgende Versuche angestellt.

a) AgJ zu AgBr.

1) 2 gleiche Volumina beliebiger Silberlösung wurden mit überschüssigem KJ gefällt, beide Niederschläge gut ausgewaschen, der eine getrocknet und gewogen, der andere mit 1 Grm. KBr während einer Stunde gekocht, sodann filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat gab keine Silberreaction. Das Gewicht beider Niederschläge war absolut dasselbe 0,581 Grm.; es übt also KBr auf AgJ beim Kochen keinen zersetzenden Einfluss aus.

2) 2 gleiche Volumina 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung mit überschüssigem KBr ausgefällt, beide Niederschläge gut ausgewaschen, der eine getrocknet und gewogen, der andere mit 4 Grm. NaCl in 300 C.C. Wasser gelöst, während einer Stunde gekocht und wie der erste weiter behandelt. Die Gewichte der Niederschläge betrugen 1) 0,5681 Grm. AgBr und 2) 0,5270 Grm. Ag(Br + Cl). Es war also damit bewiesen, dass Bromsilber beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Kochsalzlösung, wenn auch nicht ganz, so doch theilweise (nämlich zu 64,71 p.C.) in Chlorsilber übergeführt wird; denn der letzte Niederschlag enthielt 0,3676 Grm. Chlor- und nur 0,2005 Grm. Bromsilber. Im Filtrat war daher ohne Schwierigkeit mittelst Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff Brom nachweisbar.

3) Als letzter Versuch wurden 2 Mal je 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung mit überschüssigem Jodkalium ausgefällt, der erste Niederschlag nach dem Auswaschen direct gewogen, der zweite vorher mit 4 Grm. NaCl in 300 C.C. Wasser gelöst 1 Stunde gekocht. Das Gewicht des ersten Niederschlags betrug 0,7055

Digitized by Google

Grm., das des zweiten 0,7060 Grm. Jodsilber wird demnach selbst beim Kochen mit überschüssiger Kochsalzlösung nicht in Chlorsilber umgewandelt.

Um zu erfahren, ob sich der Jodgehalt, wenn kein Brom vorhanden ist, durch partielle Fällung mit einer unzureichenden Menge titrirter Silberlösung aus einer viel überschüssiges Kochsalz haltenden Flüssigkeit mit Genauigkeit bestimmen lasse, wurden ca. 10 Grm. reines Kochsalz und 1,66 KJ in 200 C.C. gelöst und 50 C.C. davon mit 40 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung kochend ausgefällt, mit NO_5 angesäuert und dann 1 Stunde gekocht.

Das Gewicht des Silberniederschlags betrug 0,7985 Grm. (berechnet 0,7927 Grm.) Das Gewicht des zweiten Silberniederschlags, welcher nach dem Auswaschen eine Stunde mit überschüssiger verdünnter Jadkaliumlösung gekocht war, betrug 0,9434 anstatt 0,9400 Grm., es waren demgemäss im ersten Niederschlage enthalten gewesen AgCl = 0,2261 Grm. und AgJ = 0,5724 Grm.; der Berechnung nach sollten darin enthalten sein 0,2052 Grm. AgCl und 0,5875 Grm. AgJ, es waren mithin gefunden 98,24 Jodkalium von 99,61 p.C., welche in dem ursprünglich angewendeten Gewicht Jodkalium enthalten waren; also ein ziemlich annähernd richtiges Resultat.

Gleichzeitig mit allen im Vorigen mitgetheilten Versuchen wurde eine andere Versuchsreihe angestellt. Es wurden in mehreren verschiedenen Versuchen zu der Lösung von je 22—24 Grm. Stassfurter Steinsalz in einem 200 C.C. fassenden Kölbchen 1,66 KJ und 1,19 Grm. (des unreinen käuflichen) KBr (mit 76,6 p.C. KBr.) gethan und die Lösung der 3 Salze auf 200 C.C. gebracht. Von dieser Lösung wurden 3 Mal je 50 C.C. auspipettirt, mit 200 C.C. Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit 60 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung ausgefällt und dann noch 5 Minuten gekocht. Die Fällungen wurden nach 12stündigem Stehenlassen auf gewogene Filter filtrirt, ausgewaschen und No. I getrocknet und gewogen, No. II und III von ihren Filtern mit heissem Wasser in die Fällungsbechergläser zurückgespritzt und No. II mit 1 Grm. KBr, No. III

Digitized by Google

mit 1,5 Grm. KJ 5 Minuten gekocht und sodann gleich auf die früheren Filter filtrirt. Im Filtrat war Silber mit Schwefelammon nicht nachweisbar.

I. Das Gewicht des Ag(Cl + Br + J) betrug 1,1726 Grm.
II. „ „ „ Ag(Br + J) „ 1,2137 „
III. „ „ „ AgJ „ 1,3687 „

Das Gewicht von II sollte sein 1,2455 Grm.
„ „ „ III „ „ 1,4100 „

5 Min. langes Kochen der ursprünglichen Niederschläge mit 1 Grm. KBr und 1,5 Grm. KJ und 300 C.C. Wasser hatte also nicht genügt, das vorhandene Chlorsilber in Bromsilber, und das Chlorbromsilbergemenge völlig in Jodsilber überzuführen.

Die letzten 50 C.C. der ursprünglichen Chlor-Brom-Jodsalzlösung wurden auf 200 C.C. verdünnt und wieder 3 Mal je 50 C.C. auspipettirt und nach Verdünnung bis auf 200 C.C. mit 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung kochend ausgefällt und noch 5 Min. gekocht. Nach 12stündigem Stehenlassen wurden die 3 Niederschläge filtrirt und ausgewaschen, I gewogen, II und III mit heissem Wasser in die Bechergläser zurückgebracht, auf die Grösse der ursprünglichen Flüssigkeitsmasse verdünnt und 5 Min. mit je 0,5 Grm. KBr und 0,75 KJ gekocht und gleich filtrirt über dieselben Filter. In den Filtraten war kein Silber nachweisbar.

I. Das Gewicht des Ag(Cl + Br + J) betrug 0,5141 Grm.
II. „ „ „ Ag(Br + J) „ 0,5780 „
III. „ „ „ AgJ „ 0,6839 „

Das Gewicht von II sollte sein 0,5934 Grm.
„ „ „ III „ „ 0,7050 „

Dieselben Versuche wurden mit denselben Gew.-Quantitäten und denselben Mengen Silberlösungen wiederholt, aber das Kochen jedesmal statt auf 5 Minuten nun auf 10 Minuten ausgedehnt. Bei der grösseren Portion wurden gefunden für

	I	II	III
	1,169 Grm.	1,2388 Grm.	1,4102 Grm.
statt		1,2445 „	1,4100 „

Digitized by Google

bei der kleinern Portion

für	I	II	III
	0,5144 Grm.	0,5786 Grm.	0,7086 Grm.
statt		0,5934 „	0,7050 „

Bei der zweiten Wiederholung wurde das jedesmalige Kochen 20 Minuten fortgesetzt und erhalten bei der grossen Portion für

	I	II	III
	1,1548 Grm.	1,2033 Grm.	1,4107 Grm.
statt		1,2455 „	1,4100 „

nach 30 Minuten langem Kochen

für	I	II	III
	1,1512 Grm.	1,2327 Grm.	1,4104 Grm.

nach 60 Minuten langem Kochen

für	I	II
	1,1500 Grm.	1,2370 Grm.

bei den kleinen Portionen nach 20 Min. Kochen

	I	II	III
	0,5078 Grm.	0,5800 Grm.	0,7054 Grm.

nach 45 Min. Kochen

	I	II	III
	0,5105 Grm.	0,5815 Grm.	0,7055 Grm.
statt		0,5934 „	0,7050 „

Um auch für noch stärkere Verdünnung einige Zahlen zu erhalten, wurden die von der letzten Fällung noch übrigen 50 C.C. Flüssigkeit, welche also $^1/_{1600}$ At. KJ und $^1/_{1600}$ KBr enthielten, wieder auf 200 C.C. verdünnt und davon 3 Mal je 50 C.C. auspipettirt und mit 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung ausgefällt, und das Kochen wieder 45 Min. bei den einzelnen Operationen fortgesetzt.

Es wurden erhalten für

	I	II	III
	0,4542 Grm.	0,5664 Grm.	0,7058 Grm.
statt		0,5713 „	0,7050 „

Es wurden ferner folgende Versuche angestellt. Es wurden abgewogen 1,66 Grm. Jodkalium und 1,19 Grm. KBr in 200 C.C. Wasser gelöst und je 10 C.C. der Lösung und 100 C.C.

Digitized by Google

$\frac{N}{10}$ Kochsalzlösung auf 300 C.C. verdünnt. Die Versuchsflüssigkeit enthielt demnach jedesmal

0,0830 Grm. KJ
0,04558 „ KBr
0,00210 „ KCl
0,58500 „ NaCl.

Wurden die 3 Portionen mit überschüssiger Silberlösung unter Zusatz von Salpetersäure kochend ausgefällt, so musste das Gewicht des Niederschlags betragen

von Ag(Cl + Br + J) 1,62857 Grm.

nach einstündigem Kochen mit 4 Grm. Bromkalium

von Ag(Br + J) 2,07483 Grm.

und nach einstündigem Kochen mit 5 Grm. Jodkalium

von AgJ 2,56416 Grm.

Die Gewichte waren für I 1,6219 Ag(Cl + Br + J)
„ II 2,0400 Ag(Br + J)
„ III 2,5586 AgJ.

Die Berechnung ergäbe demnach, dass in I enthalten waren 1,3482 Grm. AgCl und in II 2,0744 Grm. AgBr, während die Wägung für II nur 2,0400 Grm. = Ag(Br + J) ergeben hatte.

Es wurden desshalb der ursprünglichen Angabe von Field entsprechend bei wiederholten Versuchen mit den gleichen Quantitäten Flüssigkeiten des vorigen Versuchs, die Niederschläge II und III nach dem Auswaschen nicht mit 4 Grm. KBr und 5 Grm. KJ eine Stunde gekocht, sondern 20 Stunden in der Kälte digerirt.

Die Gewichte der Niederschläge waren

für I 1,6250 Grm. (statt 1,62857)
II 2,0280 „ („ 2,07483)
III 2,5560 „ („ 2,56416)

Aus diesen Zahlen ergeben sich für den Gehalt des ersten Niederschlags an AgCl 1,3000 Grm. statt 1,43906, und für den Gehalt des zweiten Niederschlags an AgBr 2,1120 Grm., obgleich derselbe nur überhaupt 2,028 Grm. betragen hatte.

In allen angestellten Versuchen ist also auch nicht einmal eine annähernde Genauigkeit erzielt worden und dürfte

Digitized by Google

die ganze Methode desshalb zu verwerfen sein, weil nach derselben stets der Bromgehalt einer Flüssigkeit zu hoch gefunden wird; ja man kann sogar Brom gefunden zu haben glauben, wo gar keins vorhanden war. Der Fehler der Bestimmungsmethode von Field hat seinen Grund in der oben nachgewiesenen mangelhaften Umwandlung des AgCl in AgBr bei Behandlung des erstern mit einer überschüssigen Bromkaliumlösung und andererseits der Eigenschaft des AgBr beim Kochen mit Kochsalzlösung fast vollkommen in AgCl übergeführt zu werden. Da also die Principien, auf denen die auf dem Papier sich allerdings sehr empfehlende Methode von Field beruht, unrichtig sind, ist die ganze Methode verwerflich.

XLVI.

Ueber die Beschaffenheit des Blutes nach einer Vergiftung mit Blausäure.

Von

Prof. Buchner in München.

Beobachtungen über die Beschaffenheit des Blutes von Thieren, welche mit Blausäure getödtet worden waren, sind in neuester Zeit mehrere gemacht worden. In München haben hierüber die Herren Collegen Voit und Heinrich Ranke genaue Versuche angestellt und in Bonn hat Hr. Dr. W. Preyer die Blausäure zum Gegenstand einer ausführlichen physiologischen Untersuchung gemacht, deren bisherigen Ergebnisse er in seiner vor wenigen Tagen erschienenen Schrift: „Die Blausäure physiologisch untersucht. Erster Theil. Bonn 1868" bekannt gemacht hat.

Der am 21. November vorigen Jahres in München geschehene Mord an der Frau Gräfin Chorinsky Ledske, welcher, wie schon die Section vermuthen liess und wie die darauf von mir vorgenommene chemische Untersuchung ausser Zweifel stellte, mittelst Blausäure verübt worden war, hat mir Gelegenheit verschafft, die Beschaffenheit von menschlichem Blute nach einer solchen Vergiftung näher kennen zu lernen, denn

Digitized by Google

unter den mir zur chemischen Untersuchung übergebenen Objecten befand sich auch das bei der Section der Leiche der genannten Gräfin gesammelte Blut, dessen Menge 285 Grm., mithin etwas über $^1/_2$ Pfund betrug.

Meines Wissens ist man über die Art und Weise, wie der genannten Gräfin das Gift beigebracht wurde, noch vollkommen unaufgeklärt. Der Rest des Thees, den die Unglückliche unmittelbar vor ihrem Tode in Gesellschaft ihrer angeblichen Mörderin getrunken, so wie die übrigen auf dem Tische vorgefundenen Flüssigkeiten, nämlich Milch, Rum und Trinkwasser, dann der Inhalt des Nachttopfes enthielten weder Blausäure noch Cyankalium; auch die anderen zur Untersuchung gebrachten Gegenstände aus der Wohnung der Gräfin waren mit Ausnahme eines Gläschens mit Kirschlorbeerwasser, welches aber noch ganz voll war und dessen Inhalt der Aufschrift zufolge als ein Mittel gegen Leibschneiden benutzt werden sollte, vollkommen frei von diesen Giften.

Die aufgeworfene Frage, ob Gräfin Ch. mit freier Blausäure oder mit Cyankalium vergiftet worden sei, konnte durch die chemische Untersuchung nicht bestimmt beantwortet werden, wohl aber kann ich mit Gewissheit behaupten, dass vier Tage nach dem Tode das Cyan im Mageninhalt und auch im Blute nur als freie Blausäure und nicht als Cyankalium vorhanden war und dass folglich, wenn auch Gräfin Ch. Cyankalium bekommen hätte, dieses durch chemische Zersetzung vollkommen in Cyanwasserstoff (Blausäure) verwandelt worden wäre.

Der dickbreiige Mageninhalt, welcher hauptsächlich aus zerkleinertem Schinken und Kartoffelresten bestand, roch etwas faulig, aber ausserdem so auffallend nach Blausäure, dass man schon dadurch auf die Vermuthung einer Blausäure-Vergiftung geführt wurde. Dieser mit Wasser gehörig verdünnte Magenbrei röthete Lakmuspapier ziemlich stark; als ein Theil davon destillirt wurde, ging gleich anfangs so viel Blausäure über, dass das Destillat nicht nur den charakteristischen Blausäure-Geruch im hohen Grade besass, sondern auch die bekannten chemischen Reactionen der Blausäure in unverkennbarer Weise zeigte.

Digitized by Google

Dass der Mageninhalt ausser Blausäure nicht auch Cyankalium oder eine derartige Cyanverbindung enthalte, konnte schon aus der sauren Reaction desselben geschlossen werden, indessen wurde, um den Beweis davon vollständig zu liefern, die Destillation des Magenbreies mit Wasser so lange fortgesetzt bis keine Blausäure mehr überging, worauf man den Destillationsrückstand mit Phosphorsäure vermischte und abermals destillirte. Aber diessmal konnte im Destillat keine Spur von Blausäure mehr entdeckt werden.

Ich habe, um die Menge der im Mageninhalt am 9. Tage nach dem Tode der Gräfin Ch. noch vorhandenen Blausäure beiläufig zu bestimmen, die Quantität dieser Säure in jenem Destillat, welches aus ungefähr einem Drittel des Magenbreies erhalten worden war, ausgemittelt. Es ergab sich hierbei eine Menge, welche auf den ganzen Mageninhalt berechnet nahezu 0,075 Grm. oder 1,2 Gran wasserfreier Blausäure entspricht. Eine solche Menge ist in einem Quentchen der officinellen Blausäure und in ungefähr zwei Unzen Bittermandel- oder Kirschlorbeerwassers enthalten. Gräfin Ch. musste aber eine grössere Menge Blausäure erhalten haben, weil ein Theil des Giftes, abgesehen von der Verdunstung, in das Blut und in andere Organe überging und desshalb nicht mehr im Magen gefunden werden konnte.

Nebenbei will ich bemerken, dass das wässerige Destillat aus dem Speisebrei Lakmuspapier nicht röthete und dass demnach dieser Chymus ausser Blausäure keine andere flüchtige freie Säure und namentlich keine freie Salzsäure enthielt. Die das Lakmuspapier röthende Substanz blieb im Destillationsrückstand und ist demnach fixer Natur; dieser saure Rückstand lieferte nach dem Filtriren und durch Eindampfen auf ein kleines Volumen eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei der Dialyse an das vorgeschlagene Wasser hauptsächlich die Säure und einige Salze abgab. Diese Flüssigkeit wurde bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann ein paar Mal mit warmem Weingeist behandelt, wobei sich ein Theil auflöste. Der Verdampfungsrückstand der weingeistigen Flüssigkeit röthete Lakmus sehr stark, zeigte sich aber frei von Phosphorsäure; die darin vorhandene fixe Säure war vielmehr or-

Digitized by Google

ganischer Natur und verhielt sich wie Milchsäure; die Asche, welche beim Verbrennen zurückblieb, reagirte nicht mehr sauer, sondern im Gegentheil schwach alkalisch; Kali war darin in nur sehr geringer Menge und, wie es scheint, als Chlorkalium vorhanden; der Hauptsache nach bestand diese Asche aus Chlornatrium.

Der in Weingeist unlösliche Theil des Dialysirten reagirte schwach sauer und war reich an Phosphorsäure und an Kali; ausser phosphorsaurem Kali konnte darin nichts Bemerkenswerthes gefunden werden.

Das ganze Verhalten der in Wasser löslichen Stoffe aus dem Destillationsrückstande des Mageninhaltes stimmt also mit demjenigen des Fleischsaftes überein; dasselbe unterstützt keineswegs die Annahme, dass Gräfin Ch. durch Cyankalium vergiftet worden sei.

Was nun die Beschaffenheit des Blutes aus der Leiche der Gräfin Ch. betrifft, so bot dasselbe einige auffallende Verschiedenheiten von gewöhnlichem menschlichen Leichenblute dar. Es fiel zunächst auf, dass dieses Blut eine helle kirschrothe Farbe hatte und diese Farbe mehrere Tage lang behielt, so wie dass dasselbe am fünften Tage und auch noch längere Zeit nach dem Tode nicht geronnen, sondern vollkommen flüssig war. Erst nach einigen Wochen fand man denjenigen Theil des Blutes, welchen man in einem lose bedeckten Gefässe bei ziemlich niedriger Temperatur der Luft ausgesetzt hatte, in eine dünne Gallerte verwandelt. Der hohe Grad der Unveränderlichkeit dieses Blutes gab sich ferner durch seine lange Unfähigkeit zu faulen zu erkennen. Am fünften Tage nach dem Tode roch es, obwohl vor dem Zutritt der Luft nicht geschützt, wie ganz frisches Blut; später nahm es einen etwas ranzigen Geruch, demjenigen alter Butter nicht unähnlich, an; ein Theil des Blutes, welcher in einem verschlossenen Glase aufbewahrt wurde, zeigte erst nach mehreren Wochen schwachen Fäulnissgeruch. Auch konnte an dem der Luft ausgesetzten Blute lange keine Schimmelbildung beobachtet werden; erst als das Blut etwas geronnen war, waren auf seiner Oberfläche einzelne Schimmelpartien zu bemerken. Ich habe diesem noch hinzuzufügen, dass bei einer wenige Tage nach

Digitized by Google

der Section vorgenommenen mikroskopischen Beobachtung des Blutes die meisten rothen Blutkörperchen darin zerstört waren.

Um zu sehen, ob sich in diesem Blute, welches, wie vorhin erwähnt, wie ganz frisches Blut, aber durchaus nicht nach Blausäure roch, diese Säure am fünften Tage nach dem Tode chemisch nachweisen lasse, wurde ein Theil desselben gehörig mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Die erste Portion des Destillats, welche besonders aufgefangen wurde, besass den Geruch nach Blausäure ganz unverkennbar. Silberlösung brachte darin sogleich eine weisse Trübung hervor, die sich beim Schütteln zu einem flockigen, sich wie Cyansilber verhaltenden Niederschlag zusammen begab. Das mit Kalilauge und hierauf mit ein Paar Tropfen Eisenoxyduloxyd-Lösung vermischte Destillat wurde beim Ansäuern mit Salzsäure intensiv blau und bildete nach einiger Zeit einen Niederschlag von Berlinerblau. Mit einigen Tropfen Schwefelammonium vermischt und auf ein kleines Volumen eingedampft, gab es mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung, die bewies, dass sich hier Rhodanammonium gebildet hatte, welches nur aus der im Destillat vorhandenen Blausäure entstanden sein konnte.

Durch diese Versuche ist also der Beweis auf das Bestimmteste geliefert, dass sich noch am fünften Tage nach dem Tode Blausäure in dem Blute damit Vergifteter sicher erkennen lässt. Es ist mir diess selbst ein paar Wochen später noch gelungen, ja sogar in dem fast vertrockneten Blute, welches sich aus der Mundhöhle der Leiche über den oberen Theil der Kleidung und auf die Stelle des Zimmerbodens, auf welcher Gräfin Ch. am zweiten Tage nach ihrer Ermordung liegend gefunden wurde, ergossen hatte, konnte ich auf die vorhin beschriebene Weise Spuren von Blausäure deutlich nachweisen, ebenso in den mir zur Untersuchung überschickten Eingeweiden und namentlich in der Leber und Milz.

Als die empfindlichste Methode, um geringe Spuren von Blausäure zu entdecken, hat sich hierbei die von Hrn. v. Liebig ausgemittelte*) gezeigt, welche auf der leichten Um-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1847, **61**, 127.

Digitized by Google

wandlung der Blausäure in Rhodanammonium durch Schwefelammonium und der Reaction des Eisenchlorids auf das Rhodanammonium beruht. Dieser Methode am nächsten steht hinsichtlich der Empfindlichkeit die Umwandlung der Blausäure in Berlinerblau. Aber man muss, um bei sehr geringen Spuren von Blausäure die blaue Färbung sichtbar zu machen, das mit Kalilauge versetzte Destillat zuvor auf ein kleines Volumen eindampfen, ehe man sie mit einem oder zwei Tropfen Eisenoxyd-Oxydullösung vermischt und mit Salzsäure ansäuert. Auch kommt der Niederschlag von Berlinerblau in Form blauer Flöckchen oft erst zum Vorschein, wenn man die Flüssigkeit in einer Probirröhre ein Paar Tage lang mässiger Wärme ausgesetzt hat. Spuren von Blausäure werden auch durch Silberlösung angezeigt, allein da das Cyansilber keine charakteristische Farbe hat und Spuren desselben von Chlorsilberspuren nicht wohl unterschieden werden können, so würde natürlich diese Reaction allein nicht hinreichen, um eine sehr geringe Menge Blausäure sicher zu erkennen. Ich habe mich übrigens jüngst bei der Untersuchung des mir von Hrn. Collegen Voit zur Verfügung gestellten Blutes von einem Hunde, der mit einer Minimaldosis von Cyankalium getödtet worden war, überzeugt, dass in dem Destillat eines solchen mit Phosphorsäure angesäuerten Blutes weder durch Silber- noch durch Eisenlösung, sondern nur durch die Rhodanreaction an der Gränze chemischer Wahrnehmung stehende Blausäurespuren wahrgenommen werden konnten.

In neuester Zeit hat Hr. Schönbein in Basel ein sehr interessantes Verhalten der Blausäure zu den Blutkörperchen beobachtet und in der Zeitschrift für Biologie*) beschrieben, welches, wie auch ich mich überzeugt habe, als das empfindlichste Reagens auf Blausäure und namentlich zur Nachweisung derselben im Blute bezeichnet werden muss. Dieser Chemiker hat schon vor einigen Jahren gefunden, dass die Blutkörperchen in einem ausgezeichneten Grade die Fähigkeit besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen. Diese Fä-

*) Jahrg. 1867, 3, 3. Heft.

Digitized by Google

higkeit, welche offenbar von dem wesentlichen Bestandtheil der Blutkörperchen, dem sauerstoffsaugenden Hämaglobin herrührt, hat auch das mit Wasser verdünnte entfaserstoffte Blut, worin die Blutkörperchen aufgelöst sind, denn auch dieses katalysirt das Wasserstoffhyperoxyd mit stürmischer Lebhaftigkeit. Fügt man aber nach Schönbein eine nur sehr geringe Menge wässeriger Blausäure zu solchem mit zwei Raumtheilen reinen Wassers verdünnten Blute, so wird die katalytische Wirkung der Blutkörperchen oder vielmehr des Hämaglobins so sehr geschwächt, dass bei der darauf folgenden Vermischung mit Wasserstoffhyperoxyd eine kaum noch merkliche Entbindung von Sauerstoffgas bewirkt wird.

Sehr bemerkenswerth ist die weitere von Schönbein festgestellte Thatsache, dass das verdünnte blausäurehaltige Blut durch Wasserstoffhyperoxyd bis zur Undurchdringlichkeit gebräunt wird, was auf eine tief gehende Veränderung hindeutet, welche das Hämoglobin unter diesen Umständen erleidet.

Dass die Blausäure für sich allein auf das Hämaglobin weder chemisch noch anderweitig einwirkt, ergiebt sich schon aus dem Umstande, dass die Färbung der Blutflüssigkeit nach Zusatz von Blausäure unverändert bleibt (bei mehr Blausäure sich höher röthet) und dass blausäurehaltiges, mit Wasser gehörig verdünntes Blut im Spectrum die zwei so charakteristischen Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Hämaglobins (Oxyhämaglobins) zeigt. Schönbein hat gefunden, dass solches Blut seine frühere katalytische Wirksamkeit wieder äussert, nachdem man aus ihm die Blausäure hat verdampfen lassen. Die blausäurehaltige Blutflüssigkeit, welche man mehrere Stunden lang in einem flachen Gefässe und an einem mässig erwärmten Ort offen an der Luft hatte stehen lassen, vermochte das Wasserstoffsuperoxyd wieder lebhaft zu zerlegen, ohne durch Letzteres im Mindesten gebräunt zu werden, während die gleiche in einer luftdicht verschlossenen Flasche Tage lang gehaltene Flüssigkeit Wasserstoffhyperoxyd immer nur schwach katalysirte und durch dieses stark gebräunt wurde.

Die Eigenschaft blausäurehaltigen Blutes, durch Wasser-

Digitized by Google

stoffhyperoxyd tief gebräunt zu werden, macht es möglich, in jener Flüssigkeit noch eine verschwindend kleine Menge von Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen. Um dieses zu beweisen, hat Schönbein 50 Grm. enfasertes Ochsenblut mit 450 Grm. Wasser und 5 Mgrm. Blausäure (auf die wasserfreie bezogen) versetzt. Dieses Gemisch wurde durch Wasserstoffhyperoxyd noch tief gebräunt, obgleich darin nur ein hunderttausendstel Blausäure enthalten war. Ja es konnte die Mischung noch mit der siebenfachen Menge Wasser verdünnt werden, so dass es nur noch $^1/_{800000}$ Blausäure enthielt, um beim Zufügen von Wasserstoffhyperoxyd noch immer auf das Deutlichste gebräunt zu werden.

Schönbein konnte bei Anwendung dieses Verfahrens in gewöhnlichem Kirschwasser noch augenfälligst Blausäure nachweisen, die darin durch kein anderes Reagens mehr zu erkennen war; er bezeichnet desshalb die Blutkörperchen in Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd als das empfindlichste Reagens auf Blausäure. Uebrigens ist es, um die beschriebene Reaction zu erhalten, keineswegs gleichgiltig, in welcher Aufeinanderfolge man Blausäure und Wasserstoffsuperoxyd zu der Blutflüssigkeit fügt; denn wird das Superoxyd in einiger Menge zuerst beigemischt, so verursacht die Blausäure nicht die geringste Bräunung und wird das Wasserstoffsuperoxyd ebenso lebhaft katalysirt, als wenn keine Blausäure in dem Blute vorhanden wäre.

Ueber das Absorptionsspectrum des durch Wasserstoffhyperoxyd gebräunten blausäurehaltigen Blutes hat Hr. Prof. Hagenbach in Basel Versuche angestellt. Er hat gefunden, dass in eben dem Maasse, als die rothe Farbe der Blutflüssigkeit in die braune übergeht, die beiden charakteristischen, zwischen E und D liegenden Absorptionsstreifen des Oxyhämaglobins im Spectrum verschwinden, ohne dass dafür ein neuer Streifen aufträte. Es erstreckt sich dann die Absorption ziemlich gleichmässig über das Spectralfeld, das Roth ausgenommen, welches bei einiger Concentration der Blutflüssigkeit allein noch durch dieselbe dringt. Dadurch kann man das blausäurehaltige durch Wasserstoffhyperoxyd gebräunte Blut von demjenigen, dessen Bräunung durch Schwe-

Digitized by Google

felsäure bewirkt ist, und welches jenem bis zum Verwechseln gleicht, unterscheiden, denn die schwefelsäurehaltige Blutflüssigkeit zeigt einen deutlichen Absorptionsstreifen im Roth, welcher dem durch Wasserstoffhyperoxyd gebräunten blausäurehaltigen Blute vollkommen fehlt.

Der an Gräfin Chorinsky begangene Giftmord bot mir eine ganz passende Gelegenheit dar, die Tauglichkeit des Schönbein'schen Verfahrens zur Nachweisung der Blausäure im Blute eines mit Blausäure vergifteten Menschen zu erproben. Ich brauche kaum zu sagen, dass ich hierbei die Angaben Schönbein's vollkommen bestätigt gefunden habe. Das Blut aus der Leiche der Gräfin Ch. hat sich auch bei dieser Prüfung als ein verhältnissmässig stark blausäurehaltiges erwiesen. Ich habe seitdem schon öfter dieses Verfahren an blausäure- sowie an cyankaliumhaltigem Blute geprüft und mich dabei von dem hohen Grade seiner Empfindlichkeit überzeugt. Das Blut von dem Hunde, welchen Herr College Voit mit einer sehr geringen Menge Cyankalium vergiftet hatte, wurde beim Vermischen mit Wasserstoffhyperoxyd auf das Deutlichste gebräunt, obwohl sich aus der Flüssigkeit ziemlich viele Sauerstoffbläschen entwickelten, während in demselben Blute, wie oben erwähnt wurde, bloss noch durch die Rhodanreaction an der Grenze chemischer Wahrnehmung stehende Blausäurespuren entdeckt werden konnten. Das durch Wasserstoffsuperoxyd erfolgende Dunklerwerden eines Blutes, welches nur Spuren von Blausäure enthält, nimmt man am besten durch einen vergleichenden Versuch wahr, indem man von gleichen Hälften des zu prüfenden Blutes die eine mit Wasserstoffhyperoxyd und die andere mit demselben Volumen reinen Wassers vermischt und dann die Farbe der beiden Flüssigkeiten betrachtet; wenige Tropfen Blut genügen zu diesem Versuche.

Ich halte das Schönbein'sche Verfahren für das bequemste und empfindlichste zur Nachweisung der Blausäure im Blute. Aber damit man die Erscheinung des Dunklerwerdens durch Wasserstoffhyperoxyd wahrnehmen könne, darf das Blut nicht schon so alt sein, dass es durch freiwillige Zersetzung dunkler geworden ist, denn ein solches

Digitized by Google

blausäurehaltiges Blut wird durch Wasserstoffhyperoxyd in seiner Farbe nicht mehr verändert. Im Blute aus der Leiche der Gräfin Ch. habe ich noch lange, nachdem Wasserstoffhyperoxyd keine Farbenveränderung mehr darin bewirkte, mittelst der anderen Reagentien Blausäure nachweisen können.

XLVII.

Die Amide der Pyrophosphorsäure.

Ueber diesen Gegenstand hat Gladstone eine Anzahl neuer Beobachtungen gemacht, welche seine Ansichten über die Constitution jener Amidsäuren präciser gestaltet haben (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 64, Febr. 1868).

Die *Pyrophosphamidsäure* konnte bisher nur durch Erhitzen eines Metallsalzes der höheren Amidsäuren gewonnen werden. Nachmals fand der Vf., dass eine Lösung freier Pyrodiamidsäure, die einige Wochen gestanden hatte, etwas davon enthielt. Und schliesslich, meint der Vf., sie synthetisch in folgender Art erhalten zu haben, wenn nicht die zu beschreibenden Verbindungen eine eigenthümliche Art von Ammoniak-Doppelsalzen sind (was man wohl zunächst vermuthen sollte, bis bessere Gegenbeweise geliefert sind. D. Red.).

Gewöhnliche Pyrophosphorsäure, mit Ammoniak gesättigt, und mit einem Ueberschuss von Barytlösung versetzt, giebt einen Niederschlag, der gut gewaschen und getrocknet, beim Glühen schwarz wird und Ammoniak liefert. Der Vf. hält ihn für ein Pyrophosphamat. Aehnliche Resultate erhält man mit Bleizucker und Eisenchlorid.

Wird das unlösliche pyrophosphorsaure Eisenoxyd bei Gegenwart von Salmiak bereitet oder dasselbe in Ammoniak gelöst und mit Schwefelsäure wieder gefällt oder der letzte Fall umgekehrt, so erhält man stets einen stickstoffhaltigen Niederschlag, der indessen nicht das gewöhnliche Pyrophosphamat ist, denn er löst sich ein wenig in reinem Wasser, völlig in Natronpyrophosphat und Eisenchlorid und wird durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Aber vielleicht ist er eine lösliche Modification des bekannten Eisenpyrophos-

Digitized by Google

phamats. Eine Umwandlung in dieses durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure gelang nicht. Sein Stickstoffgehalt (5,35 p.C.) stimmt zwar nahezu mit dem (5,65) des $P_2(NH_2)Fe_3\Theta_6 . H_2\Theta$, aber diess würde auch mit dem Doppelsalz $P_2(NH_4)Fe_3\Theta_7$ stimmen.

Pyrophosphodiamidsäure wird, wie früher beschrieben, am besten durch den weissen flockigen Niederschlag erkannt, den Eisenoxydsalze in ihren sauren Lösungen erzeugen. Man könnte diese Fällung auch für pyrophosphorsaures Eisenoxyd halten, aber dieses entsteht nicht wenn die Lösung sehr stark sauer ist und ferner ist der pyrophosphodiamidsaure Niederschlag leicht zu unterscheiden, wenn man ihn trocknet und glüht. Dann wird er schwarz, giebt Ammoniak und etwas eines flüchtigen Beschlags, der in Wasser gelöst Silbernitrat schwarz fällt.

Pyrophosphotriamidsäure wird vortheilhafter auf andere als die früher angegebene Art (dies. Journ. **97**, 366) folgendermaassen bereitet: man sättige Phosphoroxychlorid mit trocknem Ammoniak, ohne sich um die Temperaturerhöhung zu kümmern; erhitze die Masse nachher auf 220° C., setze Wasser zu und koche eine kurze Zeit. Dann wird alles Unlösliche in Pyrophosphotriamidsäure verwandelt.

Die Constitution dieser Amidsäuren formulirt der Vf. nun analog derjenigen der Pyrophosphorsäure (dies. Journ. **102**, 368) und ihre Entstehung aus dem Phosphoroxychlorid veranschaulicht er durch die Gleichung

$$PCl_3\Theta + 2NH_3 = NH_4Cl + P(NH_2)Cl_2\Theta \text{ (erstes Stadium)}$$

$$2P(NH_2)Cl_2\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}P(NH_2)Cl\Theta\\P(NH_2)Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \Bigg\} \text{zweites Stadium}$$

$$\left.\begin{matrix}P(NH_2)Cl\Theta\\P(NH_2)Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}P(NH_2)(H\Theta)\Theta\\P(NH_2)(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \Bigg\} \text{zweites Stadium}$$

also $P_2(NH_2)_2H_2\Theta_5$ = *Pyrophosphodiamidsäure.*

Aber auch noch von einem anderen Amid, welches aus dem Phosphoroxychlorid entsteht, ist die Säure ableitbar, nämlich

$$PCl_3\Theta + 4NH_3 = 2NH_4Cl + P(NH_2)Cl\Theta;$$

$$2P(NH_2)_2Cl\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta;$$

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2NH_3 + \left.\begin{matrix}P(NH_2)(H\Theta)\Theta\\P(NH_2)(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Ganz einfach ist ihre Entstehung aus der wasserfreien Phosphorsäure zu erklären:

$$\left.\begin{matrix}P\Theta_2\\P\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}P(NH_2)H\Theta_2\\P(NH_2)H\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Die Bildung der pyrophosphamidsauren Metallsalze, $P(NH_2)M_3\Theta_6$, aus der vorigen Säure durch Metallchloride verläuft so:

$$\left.\begin{matrix}P(NH_2)(H\Theta)\Theta\\P(NH_2)(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta + 3MCl = NH_4Cl + 2HCl + \left.\begin{matrix}P(NH_2)(M\Theta)\Theta\\P(M\Theta)(M\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Endlich die Pyrophosphotriamidsäure, deren rationelle Formel $\left.\begin{matrix}P(NH_2)(NH_2)\Theta\\P(NH_2)(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ ist, entsteht aus einem Oxychloridamid unbekannter Zusammensetzung.

XLVIII.

Reactionen der salpetrigsauren und salpetersauren Aetherarten.

Chapman und Smith haben das Verhalten einer Anzahl salpetrigsaurer und salpetersaurer Aetherarten, so weit es noch nicht in den Lehrbüchern angegeben ist, untersucht und theilen darüber Folgendes mit (Journ. Chem. Soc. [2] 5, p. 576, Decbr. 1867).

Salpetrigsaurer Amyläther, wenn mit Methyloxyd-Natron in einem mit umgekehrten Kühler versehenen Apparat erhitzt, zerlegt sich in Methyl-Amyläther und salpetrigsaures Natron, genau nach der Formel $C_2H_3NaO_2 + C_{10}H_{11}NO_4 = C_2H_3.C_{10}H_{11}O_2 + NaNO_4$.

Ganz analog ist die Zersetzung mit Aether-Natron.

Mit Ammoniak zersetzt er sich nur bei 130° C. und zwar in Stickstoff, Amylalkohol und Wasser: $C_{10}H_{11}NO_4 + NH_3 = C_{10}H_{12}O_2 + H_2O_2 + N_2$.

Digitized by Google

Mit concentrirter Salzsäure entwickelt er in der Wärme Gas, noch leichter zersetzt er sich, wenn Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird. Die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit wird grün, blau, schliesslich farblos. Die hauptsächliche Reaction (abgesehen von Nebenproducten) ist diese: $C_{10}H_{11}NO_4 + HCl = C_{10}H_{12}O_2 + NO_2 + Cl$. — Mit Bromwasserstoff ist die Reaction eine andere, es treten nur Bromamyl und salpetrige Säure, kein freies Brom auf. — Mit Jodwasserstoff entwickelt sich viel Jod, kein rother Dampf und es entstehen Jodamyl, Wasser und Stickoxyd, nicht selten auch Ammoniak.

Mit Eisessig mischt sich salpetrigsaurer Amyläther völlig und die gegenseitige Einwirkung beginnt erst im Kochen. Dann entweichen rothe Dämpfe, gegen das Ende Stickoxyd und man erhält ganz reines essigsaures Amyloxyd von 140° C. Siedepunkt.

Mit Ameisensäure mischt sich der salpetrigsaure Amyläther nicht, beim Erhitzen entsteht heftige Einwirkung und viel farbloses Gas (Kohlensäure und Stickoxydul mit Spuren Stickoxyd). In der Retorte bleibt ameisensaures Amyloxyd von 118° C. Siedepunkt, gelöst in der überschüssigen Ameisensäure.

Mit Chlorzink entwickelt er viel Gas und der Aether löst sich allmählich auf. Dann bewirkt Wasserzusatz die Abscheidung einer gefärbten öligen Schicht an der Oberfläche und bei der Destillation erhält man ein farbloses Oel, bestehend aus valeriansaurem Amyloxyd und dem ihm isomeren Valeral.

Auf Zink wirkt er selbst im Kochen nur sehr langsam und unvollkommen und es entstehen Stickoxyd und Amyloxyd-Zinkoxyd, fast gar kein salpetrigsaures Zinkoxyd.

Auf Natrium ist der salpetrigsaure Amyläther anfangs von geringer Wirkung, bald aber beginnt sie und steigert sich so heftig, dass sie oft mit einer Explosion endigt. Gehörig mit Aether verdünnt und moderirt verläuft die Reaction ruhig und zwar je nach den Umständen unter Ausgabe von Stickstoff oder Stickoxydul oder beiden im Gemenge, und Bildung von Natron und Amyloxyd-Natron.

Salpetersaurer Amyläther wirkt gelinde erhitzt heftig auf

Digitized by Google

Methyloxyd-Natron ein, indem sich Methyl-Aethyläther und Natronsalpeter bilden. — Ganz analog ist seine Wechselzersetzung mit alkoholischer Kalilösung.

Natrium wird im salpetersauren Amyläther ganz goldig und beim Erwärmen tritt eine heftige Wirkung ohne Gasentwickelung ein, indem die ganze Masse erstarrt. Mit Wasser zerfällt diese in Amylalkohol, Natron und salpetrigsaures Natron. Die Reaction verlief demnach so $C_{10}H_{11}NO_6 + Na_2 = C_{10}H_{11}NaO_2 + NaNO_3$. Mit Aether verdünnter salpetersaurer Amyläther wirkt kalt sehr energisch auf Natrium.

Die Darstellung des salpetersauren Amyläthers mit Hülfe von Harnstoff ist sehr unbefriedigend in der Ausbeute und Reinheit, ebenso die von Persoz vorgeschlagene Methode, dagegen gelang den Vff. die Bereitung durch Anwendung eines Gemenges von 1 Vol. Salpetersäure (1,36 spec. Gew.) und 2 Vol. Schwefelsäure (gewöhnliche concentrirte). Dieses wurde in Salz und Eis gekühlt und durch einen bis auf den Boden des Gefässes reichenden Tropftrichter successiv mit 50 C.C. Amylalkohol auf 150 C.C. Säure beschickt *unter stetem Umrühren*. Ohne weitere Reaction erhob sich eine Oelschicht an die Oberfläche, welche der gewünschte Aether war und nur mit Wasser und Kalilauge gewaschen wurde. Ausbeute aus 100 Th. Amylalkohol 144 Nitrat. Der so gewonnene Aether ist völlig farblos, siedet bei 147—148° C. und hat bei 7—8° C. dasselbe spec. Gew. wie Wasser von derselben Temperatur, bei geringerer Temperatur ist er schwerer, bei höherer leichter als Wasser. Er ist völlig unlöslich in Wasser, Ameisensäure, Salzsäure, kalter Schwefel- und Salpetersäure, löslich in Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol, Benzol und Eisessig. Sein Dampf verursacht eingeathmet Kopfweh, Schwere und Unruhe. Er löst Schwefel im Sieden reichlich, auch Phosphor, aber letzterer veranlasst leicht eine dumpfe Explosion und Schwärzung der Flüssigkeit.

Mit Phosphorchlorür kann der Aether stundenlang unverändert gekocht werden, auch Phosphorchlorid veranlasst erst nach längerem Kochen Zersetzung, aber Phosphoroxychlorid wirkt heftig unter Bildung von Substitutionsproducten und einer Base von unerträglichem Geruch.

Digitized by Google

Salpetersaures Aethyloxyd kann ebenso wie der betreffende Amyläther bereitet werden. Es wird weder durch Ameisen-, Essig-, Oxal- und Salzsäure, noch durch kalte Schwefel- oder Salpetersäure angegriffen, ebensowenig durch Phosphorchlorür und -Chlorid, dagegen durch das Oxychlorid. Es löst etwas Schwefel und Phosphor.

Mit essigsaurem Kali in weingeistiger Lösung zerlegt es sich leicht in Essigäther und Salpeter, gegen Natrium verhält es sich wie Amylnitrat, giebt aber zu Zeiten gefährliche Explosionen damit.

Salpetersaures Methyloxyd verhält sich gegen Amyloxydnatron wie der entsprechende Aethyläther, auf Natrium aber wirkt es nur schwach und sehr langsam ein.

Späterhin haben die Vff. weitere Untersuchungen über die Zersetzung der salpetrigsauren und salpetersauren Aetherarten gemacht, deren Resultate folgende waren (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 174, Mai 1868).

Die Einwirkung des Zinkäthyls auf salpetrigsaures Amyloxyd gleicht der der Metalle; sie lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$C_{10}H_{11}NO_4 + 3Na = 2\dot{N}a + C_{10}H_{11}NaO_2 + N$ (I);

$C_{10}H_{11}NO_4 + Zn = C_{10}H_{11}ZnO_2 + NO_2$ (II);

$C_{10}H_{11}NO_4 + 6Na = C_{10}H_{11}NaO_2 + \dot{N}a_2 + Na_3N$ (III).

Die letztere soll Rechenschaft geben von der schwarzen Substanz, die während der Reaction das Natrium vorübergehend bekleidet und wahrscheinlich aus Stickstoffnatrium besteht.

Combinirt man (I) und (II), so erhält man Aufschluss über die Entwickelung von Stickoxydul, nämlich

$$\left\{\begin{matrix} C_{10}H_{11}NO_4 + Na_3 \\ C_{10}H_{11}NO_4 + Na \end{matrix}\right. = 2(C_{10}H_{11}NaO_2) + 2\dot{N}a + \left\{\begin{matrix} N \\ NO_2 \end{matrix}\right\} \text{ (IV).}$$

Um den experimentellen Beleg zu führen, dass Zinkäthyl analog den Metallen wirke, liessen die Vff. salpetrigsaures Amyloxyd auf in Aether gelöstes Zinkäthyl wirken und zwar bald dieses bald jenes im Ueberschuss haltend. Unverdünntes Zinkäthyl darf man nicht mit dem salpetrigsauren Aether in Berührung bringen, sonst brechen sofort Flammen aus.

Digitized by Google

Setzt man überschüssiges Nitrit des Amyls mit Zinkäthyl in Wechselwirkung, so entweicht Stickoxyd und es hinterbleibt eine honigdicke Masse, die mit Wasser in Amylalkohol, Aethylalkohol, Aethylhydrür und wahrscheinlich Aethylamyläther zerfällt. Diese Reaction geht also nach Gleichung (II) vor sich.

$$2(C_{10}H_{11}NO_4) + (Zn(C_4H_5))_2 = \underbrace{\begin{matrix}ZnC_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\Big\}O_2}_{\text{Honigdicke Masse}} + \begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\Big\}O_2 + 2NO_2.$$

Die Verbindung $\begin{matrix}ZnC_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\Big\}O_2$ giebt mit Wasser Zinkoxydhydrat, Amylalkohol und Aethylwasserstoff. Der Aethylalkohol verdankt wohl seine Entstehung der Einwirkung des Wassers auf $\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\Big\}O_2$.

Wird umgekehrt in überschüssiges Zinkäthyl successiv Amylnitrit eingetropft, so bemerkt man kaum Gasentwickelung. Trotz alledem verläuft auch hier die Reaction zunächst wie im vorigen Fall, aber das freigewordene Stickoxyd wird von dem überschüssigen Zinkäthyl absorbirt und bildet damit nach Frankland die Doppelverbindung:

$$\underbrace{ZnC_4H_5 + C_4H_5N_2ZnO_4}_{\text{Zinkdinitroäthylat}}.$$

Die honigdicke Masse, welche bei diesen Versuchen nach Abdestillation des Aethers hinterblieb, wurde beim Erkalten fest und entwickelte bei Wasserzusatz Ströme von Gas. Nach Zusatz von mehr Wasser und Destilliren erhielt man Amyl- und Aethyl-Alkohol im Destillat; der Rückstand mit Kohlensäure behandelt, gab kohlensaures Zinkoxyd und ein sehr leicht lösliches Zinksalz, welches mit Baryt zerlegt, ein unkrystallisirbares zerfliessliches Barytsalz mit 43,6 p.C. Bagehalt lieferte. Da diese Zusammensetzung mit der des dinitroäthylsauren Baryts übereinstimmte, so wurde noch das bezeichnendste Salz dieser Säure, das Kupferoxydsalz, dargestellt und diess stimmte in der That genau mit Frankland's Angaben darüber zusammen.

Mischt man nur wenig Aether mit dem Zinkäthyl, ehe

Digitized by Google

das Amylnitrit zugesetzt wird, so erhält man Triäthylamin und diese Reaction verläuft also nach Gleichung (III).

Wenn unverdünntes Zinkäthyl in Kohlensäuregas mit salpetersaurem Amyl vermischt wird, so zeigt sich keine Einwirkung, einen Moment an die Luft gebracht, explodirt die Mischung heftig und wenn bis 40° erwärmt, ebenfalls.

XLIX.

Ueber das Triamidophenol.

(Neue Untersuchung.)

Von

Carl Heintzel.

Nachdem ich bereits in der deutschen chemischen Gesellschaft*) zu Berlin mitgetheilt habe, dass die Wiederaufnahme meiner Arbeit „über das Triamidophenol“**) lediglich zur Bestätigung der früher gemachten Beobachtungen geführt hat, liegt mir nur noch ob, die durch die neuen Analysen gefundenen Zahlen und einige charakteristische, zur Reingewinnung der untersuchten Salze wichtige Eigenschaften anzugeben.

Die von Lautemann vorgeschriebenen Mengen von Jodphosphor, Wasser und Pikrinsäure behufs Reduction der letzteren sind sehr gut gewählt und geben regelmässig ein schönes Resultat. Sobald die heftige Einwirkung der Agentien vorüber ist und die Flüssigkeit eine weingelbe Farbe angenommen hat, ist auch die Amidirung der Pikrinsäure beendet. Eine weitere Reduction derselben durch Erhitzen und Abdestilliren der überschüssigen Jodwasserstoffsäure findet nicht statt. Um die Flüssigkeit von gebildetem amorphen Phosphor zu befreien, ist es vortheilhaft, dieselbe durch weissen langfaserigen Asbest in einem Wassertrichter zu filtriren. Aus dem Filtrat scheidet sich dann jodwasserstoffsaures Triamidophenol in weissen, glänzenden Nadeln aus. Nachdem

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 1868, Heft 10, S. 111.

) Dies. Journ. **100, 193.

Digitized by Google

die überstehende Flüssigkeit abgegossen, wird das Salz mit Aetherweingeist gewaschen und in heissem absoluten Alkohol gelöst. Die filtrirte Lösung, welche eine bräunliche Färbung angenommen hat, wird mit reiner Jodwasserstoffsäure versetzt und unter den Luftpumpenexsiccator gebracht. Aus dieser alkoholischen Lösung scheidet sich das jodwasserstoffsaure Triamidophenol in grossen rhombischen Säulen mit abgestumpften Kanten aus. Man wäscht diese Krystalle schnell mit Aether und bringt sie wieder in den Exsiccator. Trotzdem bei all diesen Operationen möglichst schnell verfahren und das directe Licht abgehalten wird, erhält man sehr selten ein völlig farbloses Salz. Gewöhnlich gewinnt man ein Product, das durch Jodaustritt eine gelbliche Färbung angenommen hat und etwa 1—2 p.C. Jod weniger enthält, als das reine Salz enthalten müsste.

Fünf verschiedene Proben zeigten je nach der geringeren oder stärkeren Gelbfärbung

72,2 71,6 71,2 70,7 70,6

p.C. Jod, während das weisse, noch unzersetzte Salz den richtigen Jodgehalt von 72,8 p.C. hatte.

0,2620 Grm. der im Luftpumpenexsiccator getrockneten Substanz gaben mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber in einer zugeschmolzenen Röhre auf 115° erhitzt:

0,3532 Grm. Jodsilber, entsprechend 0,1909 Grm. Jod = 72,86 p.C.

	Ber.	Gef.
J	72,84	72,86

Leider lässt sich aus den Zahlen, welche ich bei der Verbrennung des jodwasserstoffsauren Triamidophenols erhalten habe, kein sicherer Schluss für die Zusammensetzung des Salzes ziehen. Es wurde, wie es bei Stickstoff und Jod enthaltenden Substanzen gewöhnlich ist, zu viel Kohlenstoff gefunden, und da der Kohlenstoffgehalt des Triamidobenzol und Triamidophenolsalzes nur um $^1/_2$ p.C. differirt, konnte das Resultat zu Gunsten beider Formeln gedeutet werden.

Das einzige Triamidophenolsalz, welches leicht von absoluter Reinheit erhalten werden kann und das am besten die Frage, ob man es mit einer sauerstoffhaltigen oder sauer-

Digitized by Google

stofffreien Verbindung zu thun habe, entscheidet, ist die salzsaure Verbindung.

Lautemann und Gauhe geben an, dass sie dieses Salz nie jodfrei erhalten hätten; ich will jedoch hier genau die Methode mittheilen, nach der man diese Verbindung absolut jodfrei darstellen kann. Man löst das jodwasserstoffsaure Salz in wenig Wasser und setzt etwa die 8fache Menge starker Salzsäure zu. Schon nach wenigen Minuten erfolgt eine massenhafte Ausscheidung der salzsauren Verbindung. Dieselbe wird auf einen Trichter gebracht, mit Salzsäure abgespült, auf Papier ausgeschlagen und ausgepresst. Das Präparat wird wieder in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und gepresst. Nachdem man diese Procedur noch einmal vorgenommen hat, ist die Verbindung absolut jodfrei und kann nun für die Analyse aus Salzsäure umkrystallisirt werden. Alle diese Operationen müssen schnell hintereinander vollzogen werden. Bleibt das ausgefällte Salz stundenlang mit der Salzsäure zusammen, so bildet sich eine geringe Menge Salmiak neben einer stickstoffärmeren, nur 1 Aeq. Salzsäure bindenden Basis, von der ich schon früher berichtet habe *).

Die Bildung dieses chlorärmeren Körpers zeigt sich durch eine Rosafärbung der über den Krystallen stehenden Salzsäure an. Bei der Analyse ergab sich, dass ein solches, spurenweis zersetztes Triamidophenolsalz $^1/_2$—2 p.C. Chlor weniger enthielt, als der reine Körper.

In verschiedenen mehr oder minder veränderten Portionen wurde gefunden:

Cl 42,3, 42,3, 42,1, 42,0, 41,6 41,1;

während das salzsaure Triamidophenol enthält 42,8 p.C. Chlor.

Von der mit aller Sorgfalt für die Analyse bereiteten Substanz gaben:

1) durch Verbrennen mit chromsaurem Kali, bei vorgelegtem Kupfer:

0,3802 Grm.
0,1710 „ Wasser = 5,07 p.C. H,
0,4097 „ Kohlensäure = 29,38 p.C. C.

*) Dies. Journ. **100**, 221.

Digitized by Google

2) Nach dem Glühen mit Kalk und nachherigem Behandeln mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber gaben

0,1935 Grm. Substanz
0,3124 „ Chlorsilber,
0,0188 „ metallisches Silber,
entsprechend 43,12 p.C. Chlor.

Um die Natur dieses Salzes noch weiter zu studiren, habe ich dasselbe auch aus dem schwefelsauren Triamidophenol dargestellt. Zu dem Ende löste ich das schwefelsaure Salz, das ich aus der jodwasserstoffsauren Verbindung durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausfällen mit absolutem Alkohol erhalten hatte, in wenig Wasser, gab die 6—8fache Menge Salzsäure zu und reinigte die alsbald abgeschiedene Krystallmasse durch wiederholtes Abpressen und Umkrystallisiren von Schwefelsäure.

3) Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben:

0,2410 Grm. Substanz
0,1110 „ Wasser = 5,11 H,
0,2581 „ Kohlensäure = 29,20 C.

4) Durch Glühen mit Kalk und nachheriges Behandeln mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber gaben:

0,1628 Grm. Substanz
0,2835 „ Chlorsilber = 43,06 Cl.

5) Nach der Dumas'schen Methode gaben 0,2756 Grm. Substanz bei 16° C. und 760,9 Mm. Druck 39,3 C.C. Stickstoff = 16,61 p.C.

Nachdem ich mich durch diese Analysen nochmals überzeugt hatte, dass das untersuchte Salz wirklich ein sauerstoffhaltiger Körper, ein Triamidophenolsalz ist, versuchte ich noch einmal das Lautemann'sche Pikrammonium darzustellen, indem ich mich ganz genau an seine Vorschriften band, d. h. nach Beendigung der stürmischen Reaction den grössten Theil der gebildeten Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom abdestillirte. Ich erhielt beim Erkalten der Lösung des reducirten Körpers die bekannten weissen, rhombischen Krystalle, stellte aus denselben das salzsaure Salz her und fand bei der Analyse desselben, dass ich es mit nichts anderem als salzsaurem Triamidophenol zu thun hatte.

Digitized by Google

6) Durch Glühen mit Kalk und nachherige Behandlung mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber gaben:

0,2405 Grm. Substanz
0,4155 „ Chlorsilber = 42,72.

Die für diese Verbindung berechnete Menge Chlor ist 42,85 p.C., während das Lautemann'sche Pikrammoniumchlorid 45,80 p.C. Cl enthalten müsste.

Ein Zweifel, ob das eben beschriebene Salz mit der, aus salzsaurem Triamidophenol-Zinnchlorür dargestellten salzsauren Verbindung identisch sei, ist meinerseits nicht mehr denkbar. Beide Körper haben ganz dasselbe äussere Ansehen, zeigen genau dieselben Reactionen und geben bei der Analyse dieselben Zahlen.

Einen indirecten Beweis für den Sauerstoffgehalt der beiden Salze giebt mir die durch Reduction mittels Eisenchlorid erfolgende Bildung des blauen Amidodiimidokörpers *).

Wollte man nicht annehmen, dass schon Sauerstoff in der Muttersubstanz enthalten sei, so könnte man das Vorhandensein desselben in der blauen Substanz nur durch eine höchst unwahrscheinliche Zersetzung von Wasser erklären.

Als eine neue Bestätigung, dass das durch Zinn und Salzsäure aus Pikrinsäure erhaltene Product, mit Schwefelwasserstoff behandelt, salzsaures Triamidophenol liefert, kann ich einige Analysen des Herrn J. v. Tippelskirch anführen.

1) 0,3517 Grm. Substanz gaben
0,3707 „ Kohlensäure = 28,7 p.C. C,
0,1605 „ Wasser = 5,08 p.C. H.
2) 0,2915 Grm. Substanz gaben
0,4887 „ Chlorsilber
0,0146 „ metallisches Silber
entsprechend 43,1 p.C. Cl.
3) 0,3686 Grm. Substanz gaben
0,6286 „ Chlorsilber
0,0115 „ metallisches Silber
entsprechend 43,2 p.C. Cl.

Hier folgt die Zusammenstellung vorstehender Analysen:

*) Dies. Journ. **100**, 107.

Digitized by Google

Das salzsaure Triamidophenol, $C_6H_2(HO)(NH_2)_3 \cdot (HCl)_3$

	verlangt	gefunden ist				
		1, 2.	3, 4, 5.	6.	1, 2, 3, v. Tippelskirch	
C	28,97	29,38	29,20	—	28,7	—
H	4,81	5,07	5,11	—	5,08	—
N	16,90	—	16,61	—	—	—
Cl	42,85	43,12	43,06	42,72	43,1	43,2
O	6,47	—	6,02	—	—	—
	100,00		100,00			

Von den übrigen Triamidophenolsalzen eignet sich keines besonders zur Untersuchung. Das, aus einer wässerigen Lösung von jodwasserstoffsaurem Triamidophenol auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auskrystallisirende Salz, welches von Lautemann schwefelsaures Pikrammonjoddioxyd genannt wurde, und auf dessen Untersuchung Gauhe grossen Werth legt, krystallisirt zwar sehr schön, verwittert aber schon im einfachen Schwefelsäureexsiccator. Lautemann fand übrigens in diesem Salz 2 Krystallwasser, während dasselbe nach Gauhe nur 1 Krystallwasser enthält.

Die schwefelsauren Triamidophenolverbindungen sind schwer rein darzustellen. Es existirt ein neutrales und ein saures Salz; sehr leicht erhält man Gemische von beiden Salzen. Das neutrale schwefelsaure Triamidophenol ist von mir früher wiederholt und auch jetzt untersucht worden.

1) 0,4209 Grm. Substanz wurden mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorsichtig zersetzt und gaben nach der Behandlung mit Chlorbaryum

0,5203 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 16,97 p.C. Schwefel.

2) 0,3657 Grm. Substanz, auf dieselbe Weise behandelt, gaben

0,4467 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 16,77 p.C. Schwefel.

	Ber.	Gef.	
S	16,78	16,97	16,77

Die Resultate der von Herrn Dr. Gauhe in jüngster Zeit veröffentlichten Arbeit, über die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Diamidophenol, stehen in Widerspruch mit der von mir früher und jetzt ausgesprochenen Theorie über die

Digitized by Google

Reduction der Pikrinsäure durch Jodwasserstoffsäure; doch kann ich, mich auf die Genauigkeit meiner stets übereinstimmenden Beobachtungen stützend, nicht anders als wiederholen, dass bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure sowohl, wie auch durch Jodwasserstoffsäure die Pikrinsäure amidirt, nicht aber ihre Hydroxylgruppe zersetzt wird.

Berlin, Juli 1868.

L.

Chemische Untersuchung des Wassers der Schwefelquelle zu Oberdorf im Algäu.

Von

Prof. Dr. Buchner.

(A. d. Sitzungsber. d. kön. bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.)

Unweit dem Orte Oberdorf bei Hindelang, in einem der schönsten Theile des Algäus, entspringt auf einer das weite Gebirgsthal beherrschenden Anhöhe, über welche die Strasse nach Tyrol führt, eine Schwefelquelle, welche der thätige praktische Arzt Herr Dr. Leonhard Stich von Sonthofen seit ein Paar Jahren zu Heilzwecken benutzt, wozu er in der Nähe der Quelle eine gern besuchte Badeanstalt errichtet hat. Einer an mich ergangenen Einladung zufolge habe ich das Wasser dieser Quelle einer chemischen Untersuchung unterworfen, deren Ergebnisse ich im Folgenden mittheile.

Bei der von mir vorgenommenen Besichtigung der Quelle konnte schon in einiger Entfernung von der mit einer Thüre verschlossenen Brunnenstube, in welcher sich das Wasser der Quelle ansammelt, ein Geruch nach Schwefelwasserstoff ganz gut wahrgenommen werden. Beim Oeffnen der gemauerten Stube trat dieser Geruch noch stärker hervor und das darin befindliche Wasser erschien weisslich getrübt, gerade so wie eine an der Luft stehende Auflösung von Schwefelwasserstoff in Wasser, deren Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wurde.

Nachdem das Wasser aus der Brunnenstube abgelassen

Digitized by Google

worden war, bemerkte man, dass auf dem mergeligen Grunde das Quellwasser theils seitwärts, theils von unten hervor sickert und dann die Brunnenstube bis zur Höhe von einigen Fuss füllt.

Der Mergel dieses Grundes sieht im feuchten Zustande schwarzgrau und getrocknet hellgrau aus. Er enthält, wie die damit vorgenommene chemische Untersuchung bewies, Gyps, etwas organische Substanz und ein wenig freien Schwefel beigemengt, welcher letztere offenbar von der in der Brunnenstube beständig vor sich gehenden Zersetzung des im Wasser aufgelösten Schwefelwasserstoffs herrührt.

Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in diesem Wasser wurde an einem Herbstmorgen vorgenommen, nachdem sich die am Abend zuvor entleerte Brunnenstube frisch mit Wasser gefüllt hatte.

Auch diessmal roch das klare Wasser sehr stark nach Schwefelwasserstoff; der Geschmack desselben war hepatisch und bald darauf schwach bitterlich-salzig, ähnlich dem einer Auflösung von schwefelsaurem Kalk.

Man bestimmte die Menge des Schwefelwasserstoffs mittelst einer stark verdünnten wässerigen Jodauflösung, welche in einem Liter 1,27 Grm., d. h. 0,01 Mischungsgewicht freien Jods enthielt.

Von dieser Jodlösung wurden 0,2 C.C. gebraucht, um 100 C.C. eines schwefelwasserstofffreien Wassers, dem man ein wenig dünnen Stärkekleister beigemischt hatte, deutlich blau zu färben. Hingegen waren, um die nämliche Erscheinung in 100 C.C. des fraglichen Mineralwassers hervorzubringen, im Mittel von mehreren sehr gut übereinstimmenden Versuchen 15,05 C.C. Jodlösung erforderlich.

Da nun 1 Mischungsgewicht Jod (= 127,00) einem Mischungsgewichte Schwefelwasserstoff (= 17,00) äquivalent ist und beide Stoffe in diesen Mengenverhältnissen sich umsetzen in Jodwasserstoff und freien Schwefel, so ergiebt sich, dass das Oberdorfer Schwefelwasser in einem Liter 0,02525 Grm. Schwefelwasserstoff enthält, was bei der gefundenen Temperatur des Wassers, in Volumen ausgedrückt, 17,22 C.C. beträgt.

Digitized by Google

Daraus geht hervor, dass die Schwefelquelle zu Oberdorf verhältnissmässig sehr reich an Schwefelwasserstoff ist und dessbalb zu den stärkeren Hydrothionquellen Bayerns gezählt werden muss.

Indessen zeigte sich dieser hohe Gehalt in constanter Weise erst, als man das Wasser aus grösserer Tiefe der Brunnenstube schöpfte. Die oberen, zunächst mit der Luft in Berührung kommenden Schichten des Wassers zeigten aus leicht erklärbarer Ursache einen etwas geringeren und mehr schwankenden Gehalt an Schwefelwasserstoff.

Das Wasser hat eine Temperatur von + 8,5° R. oder 10,6° C.

Das spec. Gew. desselben wurde bei + 15° R. = 1,0014 gefunden.

Das nach München in wohlverschlossenen Flaschen gebrachte Wasser, welches nach sechsmonatlicher Aufbewahrung noch stark nach Schwefelwasserstoff roch und sich an der Luft wegen Ausscheidung von Schwefel trübte, verhielt sich gegen Reagentien wie folgt:

Geröthete Lakmustinctur wurde davon blau gefärbt, mithin ist das Wasser alkalisch.

Salpetersaures Silberoxyd bildete in dem Wasser sogleich eine braune Färbung, dann Trübung und endlich einen schwarzbraunen in Salpetersäure unlöslichen und auch in Ammoniak bis auf eine sehr geringe Menge Chlorsilber unlöslichen Niederschlag von Schwefelsilber. In dem vom Schwefelwasserstoff befreiten Wasser erzeugte Silberlösung eine weisse Opalisirung und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Schütteln einen sehr geringen Niederschlag von Chlorsilber.

Chlorbaryum bewirkte sogleich starke, in Salzsäure unlösliche Trübung nebst Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Kalkwasser bildete beim Vermischen mit dem Wasser eine weisse, auf Zusatz von Salmiak wieder verschwindende Trübung. Nach und nach setzte sich dann an der Wand des verschlossenen Glases ein krystallinisches Pulver von kohlensaurem Kalke ab.

Digitized by Google

Ammoniak bewirkte eine weisse Trübung und hierauf einen flockigen Niederschlag, der sich nach Zusatz von Salmiak wieder auflöste (Magnesia).

Oxalsaures Ammoniak gab eine starke weisse Trübung und Niederschlag von oxalsaurem Kalk. In dem mit Salmiak vermischten und von diesem Niederschlag abfiltrirten Wasser wurde dann auf Zusatz von *phosphorsaurem Natron und Ammoniak* noch eine weisse Trübung und später ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia hervorgebracht.

Beim Verdampfen des Wassers schied sich zuerst kohlensaurer Kalk und etwas kohlensaure Magnesia aus. Der nach vollkommenem Verdampfen zurückgebliebene Rückstand war fast ganz weiss und schwärzte sich auch bei stärkerem Erhitzen kaum, woraus hervorgeht, dass das Wasser beinahe frei von organischen Stoffen ist.

100 C.C. Wasser hinterliessen im Mittel von zwei sehr genau übereinstimmenden Versuchen 0,1845 Grm. bei 180° C. scharf ausgetrockneten Rückstand. In einem Liter Wasser sind demnach 1,845 Grm. fixer Stoffe nach directer Bestimmung enthalten. Also sind in einem Pfunde zu 16 Unzen (= 7680 Gran) 14,15 Grane fixer Bestandtheile, direct bestimmt, aufgelöst.

Nach schwachem Glühen betrug der Verdampfungsrückstand von 100 C.C. Wasser 0,1725 Grm.

Aus obigen Versuchen und aus der näheren qualitativen Analyse des Verdampfungsrückstands geht hervor, dass in diesem Wasser folgende Stoffe enthalten sind:

1) Von gasförmigen Stoffen:
Schwefelwasserstoff und *Kohlensäure.*

2) Von fixen Stoffen:
Kali, *Natron*, *Ammoniak*, *Kalk* und *Magnesia*, gebunden an *Chlor* (sehr wenig), *Schwefelsäure* und *Kohlensäure;* ferner *Kieselsäure* und Spuren von *Lithion*, *Thonerde*, *Eisenoxyd*, *Salpetersäure*, *Phosphorsäure* und *organischer Substanz.*

Um zu entscheiden, ob das Wasser den Schwefelwasserstoff ganz im freien Zustande oder theilweise auch chemisch

Digitized by Google

gebunden (als Sulfhydrat) enthalte, wurde durch eine gewisse Menge des Wassers bei Abschluss von Luft so lange gereinigtes Wasserstoffgas geleitet, bis kein Schwefelwasserstoffgas mehr entwich. Das so behandelte Wasser zeigte sich vollkommen frei von gebundenem Schwefelwasserstoff und ebenfalls frei von einem unterschwefligsauren Salze, denn die hierauf durch salpetersaures Silberoxyd erzeugte schwache Trübung war weiss und in Ammoniak vollkommen löslich. Uebrigens wurde die Abwesenheit eines Sulfhydrats in diesem Wasser auch dadurch bewiesen, dass eine Auflösung von Nitroprussidnatrium weder sogleich, noch nach einiger Zeit eine blaue oder purpurrothe Färbung hervorbrachte.

Es musste also das im Wasser zuerst gebildete Schwefelcalcium durch die vorhandene freie Kohlensäure vollkommen umgewandelt worden sein in freien Schwefelwasserstoff und in kohlensauren Kalk. Das Schwefelcalcium seinerseits entsteht hier offenbar durch die reducirende Wirkung in Verwesung begriffener organischer Stoffe auf den Gyps (schwefelsauren Kalk), von welchem oberhalb der Schwefelquelle ein Lager vorkommt.

Die Menge der im Wasser aufgelösten freien und sogenannten halbgebundenen Kohlensäure wurde nach v. Pettenkofer's genauer Methode bestimmt. In 100 C.C. Wasser fand man 0,01850 Grm. und bei einem zweiten Versuche 0,1855 Grm. solcher Kohlensäure. Mithin enthält ein Liter 0,18525 Grm. freier und halbgebundener Kohlensäure, was nach dem Volumen, auf die Temperatur der Quelle berechnet, 97,62 C.C. beträgt.

Die quantitative Bestimmung der übrigen in wägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile des Wassers wurde ebenfalls mittelst als genau bewährter Methoden vorgenommen.

Die folgende Zusammenstellung enthält die in diesem Wasser vorhandenen Bestandtheile und deren Menge einmal in Grammen auf ein Liter (= 1000 C.C.) und dann in Granen auf ein Pfund zu 16 Unzen (= 7680 Gran) berechnet.

Es sind enthalten:

Digitized by Google

A. *Gasförmige Bestandtheile:*

	In 1 Liter*)	In 1 Pfd. = 7680 Gran
Schwefelwasserstoff	0,02525 Grm. = 17,22 C.C.	0,19365 Gran = 0,551 C. Z.
Freie und halbgebundene Kohlensäure	0,18525 Grm. = 97,62 C.C.	1,42073 Gran = 3,12 C. Z.**)

B. *Fixe Bestandtheile:*

a) In wägbarer Menge:

Chlornatrium	0,00132 Grm.	0,01012 Gran
Schwefelsaures Natron . . .	0,02240 „	0,17179 „
Schwefelsaures Kali	0,01076 „	0,08252 „
Schwefelsaures Ammoniak . .	0,00371 „	0,02845 „
Schwefelsaure Magnesia . . .	0,22698 „	1,74077 „
Schwefelsaurer Kalk	1,28216 „	9,83322 „
Kohlensaurer Kalk	0,22675 „	1,73901 „
Kohlensaure Magnesia	0,01195 „	0,09165 „
Kieselsäure	0,00344 „	0,02638 „
Summe der Menge der wägbaren fixen Bestandtheile	1,78947 Grm.	13,72391 Gran

b) In unwägbarer oder nicht genau wägbarer Menge:

Lithion,
Thonerde,
Eisenoxyd,
Salpetersäure,
Phosphorsäure,
Organische Substanz.

Dieser Zusammensetzung nach muss das Mineralwasser zu Oberdorf zu den stärkeren erdig-salinischen Schwefelwassern mit vorherrschendem Gehalt an Kalk- und Magnesia-Salzen gezählt werden.

*) Bei der geringen Differenz zwischen dem spec. Gew. des reinen Wassers und demjenigen des untersuchten Mineralwassers kann man, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, die in 1 Liter (= 1000 C.C.) enthaltene Menge der einzelnen Bestandtheile auch für 1000 Grm. Wassers gelten lassen.

**) Die oben angegebenen Zahlen für das Volumen des Schwefelwasserstoff- und kohlensauren Gases sind berechnet für die Quellen-Temperatur (= 10,6° C.) und für 760 Mm. Barometerstand.

Digitized by Google

LI.

Ueber eine neue Beobachtung der Bildung von Schwefelarsenik in der Leiche einer mit arseniger Säure Vergifteten.

Von

Prof. Dr. Buchner.

(A. d. Sitzungsber. d. kön. bayr. Akad. d. Wissensch. in München.)

In der Sitzung vom 9. November v. Js. habe ich der Classe einige Beobachtungen über die Umwandlung der arsenigen Säure in gelbes Schwefelarsenik in faulenden Eingeweiden mitgetheilt*). Gegenwärtig erlaube ich mir, derselben einen weiteren Fall einer derartigen Bildung von Schwefelarsenik zur Kenntniss zu bringen, welchen ich erst vor wenigen Wochen durch die chemische Untersuchung der Eingeweide einer wieder ausgegrabenen weiblichen Leiche kennen lernte. Diese neue Beobachtung überzeugte mich, dass eine solche Bildung schon innerhalb der ersten Wochen der Zersetzung der Leiche, also während des höchsten Fäulnissgrades stattfinden könne und dass es namentlich derjenige Theil der arsenigen Säure, welcher im festen feinkörnigen Zustande auf der Schleimhaut des Magens und Darmkanals hängen bleibt, ist, der die Umwandlung in gelbes Schwefelarsenik in auffallender Weise zeigen kann.

Die mit einem um ungefähr 20 Jahre jüngeren Manne in zweiter unfriedlicher Ehe lebende und circa 70 Jahre alte kränkliche Häuslersfrau A. W. starb nach mehrstündiger Krankheit und wiederholtem heftigen Erbrechen am 25. August des vorigen Jahres und wurde zwei Tage darauf unbeanstandet beerdigt. Aber nach einigen Wochen ging das Gerede von einer Vergiftung der A. W. so laut, dass sich das Gericht veranlasst sah, eine Untersuchung der Sache einzuleiten. Die Exhumation und Obduction der Leiche fand statt am 17. October v. Js., mithin in der achten Woche nach der Beerdigung. Der Sarg war im Allgemeinen unversehrt, aber

*) S. Sitzungsber. 1867, 2, Heft 3, p. 395.

Digitized by Google

die darin liegende Leiche schon so verändert, dass der anwesende Bruder der Verstorbenen diese nicht mehr erkannte. Es waren sowohl die Kleidungsstücke als auch das braune schmierige Gesicht, die Hände und andere Theile der Leiche theils mit weissem, theils mit gelbem und grauem Schimmel bedeckt. Die Augen waren nicht mehr zu erkennen, die obere Fläche des Körpers erschien mit Ausnahme des Gesichts trocken, aber die untere Seite war ganz nass von einer sehr stinkenden graubraunen schmierigen Flüssigkeit.

Die Gedärme waren auf der Oberfläche etwas gelb gefärbt; den Magen fand man an der rechten Seite durch eine mit einigen Quersprüngen versehene glänzende trockene feine Masse von intensiv-gelber Farbe an den Querdarm angelöthet. Der ungefähr zwei Unzen betragende dünnbreiige Mageninhalt hatte eine auffallende intensive gelbbraune Farbe, gerade so als wenn er viel Gallenpigment enthielte. Auf seiner rothgelben und gegen den Pförtner zu an der grossen Krümmung etwas blaurothen Schleimhaut befanden sich mehrere lebhaft gelbe Kreise, deren Anblick mich sogleich auf den Gedanken brachte, dass sich hier Schwefelarsenik gebildet und niedergeschlagen haben könnte. Einer davon hatte ungefähr die Grösse eines Halbguldenstücks, daneben befand sich ein zweiter, der nicht ganz den Umfang eines Silberkreuzers hatte. Dann lagen gegen den Pförtner zu noch drei solche Ringe, gulden-, sechser- und erbsengross. Dieselben gelben ringförmigen Conturen wurden bei der Section auf der Aussenseite des Magens an seiner Hinterwand bemerkt; der die Obduction vollziehende königliche Bezirksarzt glaubte, dass sie von *Gallendurchtränkung* herrühren, jetzt aber wissen wir, dass sie von Schwefelarsenik gebildet worden sind.

Im Zwölffingerdarme wurden nur einige Tropfen einer dicklichen gelbbraunen Flüssigkeit angetroffen; seine stark geröthete Schleimhaut zeigte eine gelbe Beimischung (von Schwefelarsenik). Der Dünndarm enthielt ungefähr 2 Unzen einer dicklichen röthlich-grauen Masse; auf seiner Schleimhaut war nichts Besonderes zu bemerken. Der Dickdarm war frei von Inhalt und seine Schleimhaut geröthet.

Was die chemische Untersuchung des Magens und Darm-

Digitized by Google

kanals und deren Inhalt aus der Leiche der A. W. betrifft, so überzeugte ich mich bald, dass hier eine verhältnissmässig grosse Menge Arseniks und zwar als arsenige Säure zugegen sei. Der Umstand, dass bei der Destillation genannter Objecte mit Salzsäure*) die grösste Menge des Arseniks nicht als Chlorarsenik verflüchtigt wurde, sondern im Rückstande blieb, worin er, nachdem die Masse unter fortgesetztem Erwärmen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali weiter zersetzt worden war, auf die bekannte Weise durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff etc. aufgefunden wurde, belehrte mich, dass hier ausser der arsenigen Säure noch eine andere Arsenverbindung und zwar in Betracht der intensiv-gelben Färbung der genannten Untersuchungsobjecte höchst wahrscheinlich Schwefelarsenik vorhanden sei. In der That konnte ich diese Verbindung aus dem schleimigen Mageninhalt durch Verdünnen mit wässerigem Weingeist und öfteres Abschlämmen als zartes gelbes Pulver in hinreichender Menge isoliren, um deren Natur sicher zu erkennen; auch war es, indem ich Stücke von den am meisten gelb gefärbten Stellen der Magen-Schleimhaut in Ammoniak legte, möglich, das Schwefelarsenik daraus auszuziehen und dieses durch Verdunstung des Ammoniaks für sich zu erhalten.

Dass A. W. kein Schwefelarsenik, sondern arsenige Säure bekommen und dass sich jenes aus dieser erst in den Eingeweiden während der Fäulniss gebildet habe, ergiebt sich, abgesehen davon, dass nicht nur im Magen und Darmkanal, sondern auch in der Leber und Milz verhältnissmässig viel arsenige Säure vorhanden war, schon aus der zarten Beschaffenheit des im Magen aufgefundenen Schwefelarseniks und der Art seiner Ablagerung auf der Schleimhaut. Die Bildung des Schwefelarseniks ging da offenbar von den Stellen aus, an welchen Körnchen der arsenigen Säure so fest adhärirten, dass sie trotz des wiederholten heftigen Erbrechens nicht mehr entfernt werden konnten. Indem sie durch das

*) Auch bei dieser Destillation wurde das Wasser, in welches die salzsauren Dämpfe geleitet wurden, aus dem in meiner ersten Mittheilung angegebenen Grunde durch Spuren gebildeten Schwefel-Arseniks gelb getrübt.

Digitized by Google

bei der Fäulniss gebildete Schwefelwasserstoff-Ammoniak zersetzt und zugleich aufgelöst wurden, konnte das so gebildete Schwefelarsenik durch Infiltration der Auflösung zum Theil auch in und durch das Gewebe des Magens dringen, auf welchem es dann bei der darauf folgenden Zersetzung und Oxydation des Auflösungsmittels als gelbes zartes Pulver niedergeschlagen wurde.

LII.

Einwirkung des alkalischen übermangansauren Kalis auf stickstoffhaltige organische Substanzen.

In Folge der früheren Beobachtungen (dies. Journ. **102**, 334) haben Wanklyn und Chapman sich gedrungen gesehen, experimentell an einer Zahl stickstoffhaltiger organischer Verbindungen festzustellen, welcher Betrag ihres Stickstoffgehalts in der Gestalt von Ammoniak bei der Behandlung mit alkalischem Chamäleon austritt (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 161, Mai 1868).

Es hat sich dabei herausgestellt, dass ein Theil der untersuchten Verbindungen ihren ganzen Stickstoffgehalt (I), ein anderer Theil derselben nur einen Bruchtheil davon (II) und wieder andere gar nichts (III) in Form von Ammoniak verloren.

Zu (I) gehörten Asparagin, Piperin, Biamylaminchlorid, Amylamin, Diphenyltartramid, Piperidin, Hippursäure und Narcotin.

Zu (II) gehörten Morphin, Codeïn, Papaverin, Strychnin, Methylstrychninjodür, Brucin, die Sulfate des Chinins und Cinchonins, Naphtalidin, Nicotin, Toluidin und essigsaures Rosanilin. Alle diese lieferten die Hälfte ihres Stickstoffs als Ammoniak.

Das Kreatin gab $^1/_3$ seines Stickstoffs als Ammoniak und das Theïn $^1/_4$ desselben, Harnsäure etwa 7 p.C., Gelatine 12,7 p.C., Caseïn 7,6 p.C. und trocknes Eiweiss 10 p.C. Ammoniak.

Zu (III) gehörten Harnstoff, Kaliumeisencyanür und die Nitroverbindungen, namentlich die Pikrinsäure; deren ganzer

Digitized by Google

Stickstoffgehalt wurde in Salpetersäure verwandelt und man konnte ihn nachher durch Behandlung mit Aluminium als Ammoniak gewinnen.

Um alle Fehlerquellen bei diesen Versuchen, die mit so geringen Mengen Substanz (1 bis höchstens 20 Mgrm.) ausgeführt wurden, fern zu halten, musste natürlich vor Allem die grösste Vorsicht genommen werden, Ammoniak aus dem destillirten Wasser als Verunreinigung auszuschliessen. Es wurde desshalb das zu verwendende Wasser (500 C.C.) mit 50 C.C. Kalilösung (= 10 Grm. $\dot{K}\dot{H}$) destillirt und wenn das Uebergegangene nicht mehr auf Ammoniak reagirte, 0,1 bis 0,5 Grm. Permanganat, eine frisch geglühte irdene Tabackspfeife (um das Stossen zu verhüten) und schliesslich von der Lösung der zu analysirenden Substanz eine Anzahl C.C. hinzugesetzt. Letztere befand sich zu 100 Mgrm. in 100 C.C. Wasser gelöst, konnte also durch weitere Verdünnung so vertheilt werden, dass man noch $^1/_{1000}$ Mgrm. sicher dispensiren mochte.

Die Ermittelung des überdestillirten Ammoniaks wurde, wie schon früher angegeben, mit Nessler's Reagens ausgeführt, welchem, wenn die überaus geringe Menge Ammoniak es erforderte, zur grösseren Empfindlichkeit eine Spur Quecksilberchlorid zugefügt wurde. Keine Base ausser Ammoniak giebt damit die eigenthümlich braune Färbung und wenn man sich einigermaassen darauf eingeübt hat, so kann man leicht in 100 C.C. Flüssigkeit $^5/_{1000}$ Mgrm. abschätzen, ja selbst den Unterschied zwischen $^{19}/_{100}$ und $^{20}/_{100}$ Mgrm. können die Meisten feststellen. Nimmt man weniger als 100 C.C. Wasser, so kann man auch $^1/_{1000}$ Mgrm. schätzen. Die normale Nessler'sche Lösung der Vff. war so, dass 1 C.C. $^1/_{100}$ Mgrm. Ammoniak enthielt.

Amylamin, Diamylamin und Piperidin geben in sehr verdünnter Lösung mit Nessler's Reagens weisse Trübung oder Niederschlag, Naphtalidin, Toluidin und Nicotin zwar nicht, aber sie scheinen auf den Farbenton einigen Einfluss zu haben und die Schärfe der Beobachtung zu beeinträchtigen.

Fasst man unter den zu (III) gehörigen Substanzen den Harnstoff ins Auge, so scheint es aus seiner Formel hervor-

Digitized by Google

zugehen, wie schon früher von den Vff. erörtert worden, warum sein Stickstoffgehalt nicht als Ammoniak austritt. Betrachtet man nun das Kreatin als eine Combination von Harnstoff und Sarkosin, so wird es einleuchtend, warum ein Theil Stickstoff des Kreatins nicht als Ammoniak austritt. Vielleicht enthält auch die Harnsäure einen kleinen Theil ihres Stickstoffs in harnstoffiger Gestalt und möglicher Weise trifft diess auch beim Albumin zu.

Da nun Amylamin, Diamylamin etc., die ihren Stickstoff ganz als Ammoniak abgeben, sich von Sumpfgas-Homologen ableiten lassen, Toluidin, Naphtalidin etc. aber von niedrigeren Kohlenwasserstoffen, so ziehen die Vff. den Schluss, dass die von einem sogenannten gesättigten Kohlenwasserstoff abgeleiteten Verbindungen ihren Stickstoff leicht in Ammoniak überführen lassen, die dagegen von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff abgeleiteten mehr oder weniger schwierig. Ein Beleg dafür ist Narcotin, welches zwar seinen ganzen Stickstoff als Ammoniak abgiebt, aber nur sehr schwer und langsam, offenbar indem zuerst Methylamin entsteht. Ebenso tritt zuerst die Hälfte Stickstoff im Strychnin wahrscheinlich als irgend ein flüchtiges Alkaloid aus.

LIII.

Cumarin und dessen Homologe.

Acetosalicylhydrür.

Die Zersetzung des Cumarins durch Kalihydrat in Salicyl- und Essigsäure, welche augenscheinlich eine nahe Beziehung des Cumarins zu den Salicylverbindungen anzeigt, hat W. Perkin zu Versuchen über die künstliche Synthese des Cumarins veranlasst (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 53. Febr. 1858).

Da er das Acetosalicylol Cahours', einen dem Cumarin isomeren Stoff, weder nach Cahours' Vorschriften, noch durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Salicylhydrür zu gewinnen vermochte, versuchte er es mit dem Natriumsalicyl-

Digitized by Google

hydrür und wasserfreier Essigsäure und auf diese Art erhielt er in der That einen mit dem Cumarin völlig identischen Körper. Die Mischung beider Substanzen war von bedeutender Wärmeentwickelung begleitet und als man nach einigem Kochen die Flüssigkeit in Wasser goss, sank ein Oel zu Boden und essigsaures Natron löste sich auf. Diese Reaction veranschaulicht sich so

$$\underbrace{\begin{matrix}\text{CO}.\text{H}\\ \text{C}_6\text{H}_4\\ \text{Na}\end{matrix}\Big\}\text{O}}_{\text{Natrium-salicylhydrür}} + \underbrace{\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}\end{matrix}\Big\}\text{O}}_{\text{Essiganhydrid}} = \underbrace{\begin{matrix}\text{CO}.\text{H}\\ \text{C}_6\text{H}_4\\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}\end{matrix}\Big\}\text{O}}_{\text{Acetosalicylhydrür}} + \underbrace{\begin{matrix}\text{Na}\\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O}\end{matrix}\Big\}\text{O}}_{\text{essigsaures Natron}}.$$

Das Oel wurde für sich destillirt und lieferte zuerst etwas Essiganhydrid, dann Salicylhydrür und zuletzt bei 290° eine krystallinisch erstarrende Substanz, das gewünschte Cumarin, $C_9H_6O_2$. Bei Vergleichung der Eigenschaften des letzteren mit dem aus Tonkabohnen dargestellten ergab sich, dass die Lehrbücher gewisse Charaktere des letzteren nicht richtig angeben, dass aber alle Eigenschaften mit denen des künstlich dargestellten übereinstimmen. Der Schmelzpunkt beider liegt bei 67 bis 67,5° C., der Siedepunkt bei 290,5 bis 291° C. Es löst sich nicht leicht in kalter starker Kalilauge, sondern langsam. Auch der Schmelzpunkt der Cumarinsäure ist nicht richtig angegeben, er liegt nicht bei 190°, sondern bei 207—208° C.

Auf analoge Weise wie das Cumarin gewann der Vf. noch zwei Homologe desselben, indem er nämlich das Salicylhydrürnatrium mit Buttersäure- und mit Valeriansäure-Anhydrid behandelte.

Das Buttersäure-Cumarin, $C_{11}H_{10}O_2$, schmilzt bei 70 bis 71° C. und erstarrt zu schönen Krystallen, es destillirt bei 296—297° C. unter geringer Zersetzung, löst sich nur wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sein Geruch ist nach Cumarin und frischem Honig. Mit Kalilauge bildet es eine Verbindung, die durch Kochen in eine krystallisirbare Säure übergeht, wahrscheinlich die der Cumarsäure homologe. Mit schmelzendem Kalihydrat zerfällt es in Salicylsäure, Phenylhydrat und augenscheinlich Buttersäure.

Digitized by Google

Das *Valeriansäure-Cumarin*, $C_{12}H_{12}O_2$, kann nur vermittelst einer umständlichen Reinigung krystallisirt erhalten werden, sonst bildet es ein Oel. Es schmilzt bei 54° C., siedet bei 301° und destillirt nicht ganz unzersetzt, löst sich nur spärlich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, aus dem es in grossen Krystallen anschiesst und sehr leicht in Aether. Mit Kalilauge verbindet es sich nur schwierig, mit schmelzendem Kalihydrat zersetzt es sich analog wie das vorige.

Fragt man nun nach der rationellen Formel des Cumarins auf Grund vorstehender Thatsachen, so springt es in die Augen, dass seine Bildung aus dem Acetosalicylhydrür durch Austritt von Wasser erfolgt. Eine andere Frage aber ist, welche einzelnen Theile des letzteren Wasserstoff und Sauerstoff hergeben. Wenn man die obige Formel desselben als giltig ansieht, so ist es nicht wahrscheinlich, dass das Acetylradical daran Theil nimmt, sondern wahrscheinlich findet die Umwandlung so statt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C\Theta . H \\ C_6H_4 \\ C\Theta \\ CH_3 \end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Acetosalicylhydrür}} - H_2\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} C\Theta \\ C_6H_3 \end{matrix}\right) \\ C\Theta \\ CH_3 \end{matrix}\right\}}_{\text{Cumarin}}$$

d. h. das Cumarin ist eine Combination von Acetyl mit einem Radical $C_7H_3\Theta$, welches der Vf. *Diptyl* nennt.

Unter dieser Annahme erklären sich dann die Verwandlungen des Cumarins in folgender Art:

Die Bildung der Cumarsäure geschieht durch Assimilation von 1 Aeq. Wasser und die Zusammensetzung derselben $\left.\begin{matrix} C\Theta \\ C_6H_4 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$ repräsentirt ein Phenol, nicht eine wahre Säure $\left(\begin{matrix} C\Theta \\ CH_3 \end{matrix}\right)$

So wie das Salicyl gleichzeitig ein Phenol und ein Säureradical ist, so ist die Cumarsäure ein gemischtes Säureradical: Acetylsalicyl.

Der Uebergang der Cumarsäure in Essigsäure und Salicylsäure beruht einfach auf der Hydratirung der beiden Radicale

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}\text{C}\Theta\\ \text{C}_6\text{H}_4\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta\Bigg\}\Bigg\} + 2\text{H}_2\Theta = \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{C}\Theta\\ \text{CH}_3\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{C}\Theta\\ \text{C}_6\text{H}_4\\ \text{H}\end{matrix}\right\} + \text{H}_2.$$

Der Vf. ist mit neuen Untersuchungen in diesem Gebiet beschäftigt, denn wenn die Homologen der Salicylsäure auf ähnliche Weise Verbindungen zweier Radicale, wie im Cumarin, geben, so ist die Anzahl solcher Cumarine voraussichtlich gross.

Die oben beschriebene Darstellung des Cumarins setzt die Existenz des *Acetosalicylhydrürs* voraus, dessen Reindarstellung und Eigenschaften der Vf. in einem besonderen Artikel mittheilt (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 181). Er bereitete es durch Zusammengiessen von Essigsäureanhydrid mit dem in Aether suspendirten wasserfreien salicyligsauren Natron. Nach 24 Stunden wurde die ätherische Lösung vom essigsauren Natron abfiltrirt und verdampft, wobei sie ein allmählich erstarrendes Oel hinterliess. Die Krystallmasse, abgepresst und aus Alkohol krystallisirt, hatte die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_8\Theta_3$ d. h. des Acetosalicylhydrürs und ihre Entstehung erklärt sich wie oben angegeben.

Das Acetosalicylhydrür schmilzt bei 37° C., siedet bei etwa 253° C. und destillirt fast unzersetzt. Es löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol, woraus es in seideglänzenden Nadeln anschiesst. Die Lösungen färben Eisenchlorid nicht purpur. Es ist ein Aldehyd und verbindet sich mit Alkalibisulfiten. Durch weingeistige Kalilösung wird es in essigsaures Kali und salicyligsaures Kali zerlegt

$$\left.\begin{matrix}\text{C}\Theta.\text{H}\\ \text{C}_6\text{H}_4\\ \text{C}_2\text{H}_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \text{K}\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{C}\Theta.\text{H}\\ \text{C}_6\text{H}_4\\ \text{K}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\text{C}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{K}\end{matrix}\right\}\Theta + \text{H}_2\Theta.$$

Durch siedendes Wasser zerfällt es in Essigsäure und Salicylhydrür.

Da nach einer oben aufgestellten Gleichung das Acetosalicylhydrür durch Abgabe von Wasser in Cumarin übergeht, da aber das Acetosalicylhydrür, für sich erhitzt, kein Wasser abgiebt, so musste in den früheren Versuchen die ent-

Digitized by Google

wässernde Kraft einer der gleichzeitig vorhandenen Substanzen (Essigsäureanhydrid oder essigsaurem Natron) zugeschrieben werden. Am einfachsten schien es, diese im Essigsäureanhydrid zu suchen. Der Vf. erhitzte also, um der Sache auf den Grund zu kommen, das Acetosalicylhydrür mit wasserfreier Essigsäure auf 150° C. und erhielt in der That dabei einen krystallisirten Körper. Dieser bestand aber nicht aus Cumarin, sondern aus einer Verbindung des Anhydrids mit dem Acetosalicylhydrür: $\mathrm{C_{13}H_{14}O_6} = \mathrm{C_9H_8O_3} + \mathrm{C_4H_6O_3}$. Sie schmolz bei 100—101° C., zersetzte sich beim Destilliren, löste sich leicht in heissem Weingeist, auch in Aether, Kohlentetrachlorid und Benzol.

Es konnte demnach das Cumarin nur durch die Mitwirkung beider Nebenproducte entstehen. Um diess zu erhärten, wurde Acetosalicylhydrür mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron zugleich einige Minuten gekocht, dann mit Wasser behandelt und der Rückstand destillirt. Zuerst ging etwas Essigsäure über, dann bei 290° fast reines Cumarin in reichlicher Menge.

Diese auffallende Wirkung kommt also auf Rechnung einer Natronverbindung, welche der Vf. darstellte, indem er in siedender wasserfreier Essigsäure essigsaures Natron löste. Sie krystallisirt in deliquescirenden Nadeln, $\mathrm{C_2H_3NaO_2}$. $\mathrm{C_4H_6O_3}$, gleicht also der von Gerhardt zuerst dargestellten analogen Kaliverbindung. Warum aber diese Verbindung viel stärker entwässernd wirkt als das Essigsäureanhydrid, ist schwer einzusehen. [Vielleicht weil sie, ehe sie sich zersetzt, eine so hohe Temperatur verträgt, dass dabei die entwässernde Kraft der $\mathrm{C_4H_6O_3}$ erst zur Geltung kommt. D. Red.]

LIV.

Zwei Benzyl-Salicyl-Abkömmlinge:

Benzylsalicylhydrür und Benzylsalicylsäure.

Ein Blick auf die Formeln des Benzoïns und des Salicylhydrürs, sowie der Benzilsäure und Salicylsäure lehrt, dass

Digitized by Google

sich je beide durch eine Differenz von C_7H_6 von einander unterscheiden und W. H. Perkin versuchte darauf hin das Benzoïn und die Benzylsäure oder wenigstens Isomere derselben durch Synthese zu gewinnen (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 122. April 1868), in ähnlicher Art, wie schon Zinin Wasserstoff im Benzoïn durch Säureradicale ersetzt hatte.

Der Vf. behandelte Natrium-Salicylhydrür und Chlorbenzyl (gleiche Aequiv.) in Alkohol bei 120—140° C., filtrirte vom entstandenen Chlornatrium ab, entfernte den Alkohol und erhielt ein dickes Oel, welches erst jenseits 320° C. überdestillirte. Das Destillat wurde mit Kalilauge gewaschen und dann mit starker Lösung von Natronbisulfit einige Tage geschüttelt. Die dabei gebildeten Krystalle löste man abgepresst in kaltem Wasser, schüttelte mit Aether, setzte kohlensaures Natron zu der klaren wässerigen Flüssigkeit und schüttelte mit neuem Aether, welcher nachher beim Verdunsten die neue Verbindung als farbloses dickes Oel hinterliess. Dieses erstarrte allmählich zu Krystallen und diese reinigte man durch Krystallisiren aus Weingeist. Sie schmolzen bei 46° C., lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ebenso in alkoholischer Kalilauge, sie riechen sehr gewürzhaft (wie Gewürz-Nelken), erhitzt geben sie erstickenden reizenden Dampf, sie lösen sich leicht in Aether, Kohlentetrachlorid, Benzol und siedendem Alkohol, aus welchem sie in durchsichtig glänzend, platten, schiefen Prismen anschiessen. In Wasser lösen sie sich beim Kochen zu höchst geringem Betrag.

Die Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_2$, sind also *Benzylsalicylhydrür* und ihre Entstehung entspricht der Voraussetzung des Versuchs

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CO.H\\C_6H_4\\Na\end{matrix}\right\}O}_{\text{Natrium-Salicyl-hydrür}} + \underbrace{C_7H_7Cl}_{\text{Benzyl-chlorür}} = \begin{matrix}CO.H\\C_6H_4\\C_7H_7\end{matrix}\Big\}O + NaCl.$$

Das Benzylsalicylhydrür ist isomer, aber nicht identisch mit dem Benzoïn, wie das abweichende Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Kalilauge und im Schmelzpunkt

Digitized by Google

beweisen. Es verhält sich wie ein Aldehyd, aber seine Verbindung mit Alkalibisulfiten geht mit der reinen Substanz schwieriger als mit der unreinen von statten. Von Brom und Salpetersäure wird es heftig angegriffen.

Wenn methylsalicylsaures Natron mit Chlorbenzyl in Alkohol einige Stunden bis 100° C. erhitzt wird, findet völlige Zersetzung statt und man erhält auf ähnliche Art wie im vorigen Versuch ein dickes Oel, welches eine Verbindung von Methyl-Benzyl und Salicylsäure ist. Wenn dieses Oel mit weingeistiger Kalilauge gekocht wird, bildet sich nach Entfernung des Weingeists ein teigiges oben aufschwimmendes Kalisalz, welches durch Salzsäure zerlegt die *Benzylsalicylsäure* als Oel abscheiden lässt und dieses erstarrt allmählich. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Säure kleine Tafeln, die bei 75° C. schmelzen, sehr leicht in siedendem, leicht in kaltem Alkohol und in Kohlentetrachlorid, kaum in Wasser sich lösen.

Die Zusammensetzung der Benzylsalicylsäure ist $\text{Ꞓ}_{14}H_{12}\text{Θ}_3$ und ihre Entstehung ist demnach so zu veranschaulichen

$$\underbrace{\begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}\text{Θ}\\ \text{Ꞓ}_6H_4\\ Na\end{matrix}\Big\}\text{Θ}}_{\substack{\text{methylsalicylsaures}\\ \text{Natron}}} + \text{Ꞓ}_7H_7Cl = \underbrace{\begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}\text{Θ}\\ \text{Ꞓ}_6H_4\\ \text{Ꞓ}_7H_7\end{matrix}\Big\}\text{Θ}}_{\substack{\text{benzylsalicylsaures}\\ \text{Methyl}}} + NaCl.$$

$$\begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3\\ \text{Ꞓ}\text{Θ}\\ \text{Ꞓ}_6H_4\\ \text{Ꞓ}_7H_7\end{matrix}\Big\}\text{Θ} + HK\text{Θ} = \underbrace{\begin{matrix}K\\ \text{Ꞓ}\text{Θ}\\ \text{Ꞓ}_6H_4\\ \text{Ꞓ}_7H_7\end{matrix}\Big\}\text{Θ}}_{\text{benzylsalicylsaures Kali}} + \begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3\\ H\end{matrix}\Big\}\text{Θ}.$$

Die Benzylsalicylsäure ist mit der Benzilsäure isomer, unterscheidet sich aber von dieser durch die Abwesenheit der gefärbten Reactionen.

Von den Salzen der Säure hat der Vf. folgende untersucht:

Das *Ammoniaksalz* ist zwar in Lösung beständig, aber beim Verdampfen sondert sich die freie Säure aus.

Das *Silbersalz*, $\text{Ꞓ}_{14}H_{11}Ag\text{Θ}_3$, fällt als ein weisser nur spärlich löslicher Niederschlag, der leicht etwas freie Benzylsalicylsäure mit niederreisst. Er schmilzt in Wasser.

Digitized by Google

Das *Bleisalz* fällt als weisser käseartiger Niederschlag. Das *Quecksilbersalz* als weisser und das *Kupfersalz* als apfelgrüner Niederschlag.

LV.

Zersetzungsproduct des Chloranils.

Darüber theilt Stenhouse das Resultat seiner neueren Versuche mit (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 141. April 1868).

Was zunächst die Darstellung dieses Körpers anlangt, so ist die von A. W. Hofmann eingeführte billigste und bequeme Methode der Behandlung des Phenylalkohols mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wenig ausgiebig und liefert ein Präparat, welches bis zu 50 p.C. beigemengtes Trichlorchinon enthält. Man kann nun zwar letzteres durch heissen Weingeist successiv ausziehen, verliert aber dabei an Chloranil. Nach vielen Versuchen einer besseren Darstellungsweise ist der Vf. dahin gekommen, zunächst Hofmann's Methode beizubehalten, indem 3 Th. chlorsaures Kali in 70 Th. kochendem Wasser gelöst mit 1 Th. Phenol und nachher mit 14 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. in einer geräumigen Schaale ihrer heftigen Einwirkung überlassen werden, sodann aber das Product derselben, welches aus einem rothen Oel, Chloranil und Trichlorchinon besteht, der Einwirkung des Chlorjods zu unterwerfen. Dadurch erzielte der Vf. eine weit grössere Ausbeute, weil das rothe Oel und Trichlorchinon durch Chlorjod in Chloranil übergehen. Die Behandlung geschah in einer Flasche, die mit einem Zuleitungsrohr fürs Chlor und einem Verdichtungsrohr versehen in einem Paraffinbade stand. Die Mengenverhältnisse waren: gleiche Theile Wasser und rohes Chloranil und $^1/_2$ Th. Jod; Dauer des Chloreinleitens etwa 12 Stunden.

Das so gewonnene Chloranil, dessen Ausbeute 125 p.C. des angewandten Phenols beträgt, ist noch nicht ganz rein, sondern bräunlich gelb und wird nach vorgängiger Behandlung mit wenig Weingeist, zuletzt aus 20 Th. heissem Benzol (durch Schwefelsäure gereinigtes) umkrystallisirt. Es hat

Digitized by Google

dann die Zusammensetzung wie die Theorie sie verlangt, $C_6Cl_4O_2$, ist nur wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Kohlentetrachlorid, Petroleum oder siedendem Weingeist, am reichlichsten in Benzol.

Die Bereitung aus Pikrinsäure auf ähnliche Art giebt nur 12 p.C. der theoretischen Menge Chloranil und ist daher nicht vortheilhaft.

Chlorhydranil, welches Städeler mittelst schwefliger Säure aus Chloranil darstellte, hat der Vf. ebenfalls auf bessere Weise bereiten gelernt, indem er nämlich Chloranil mit mässig concentrirter Jodwasserstoffsäure und $^1/_{10}$ seines Gewichts gewöhnlichen Phosphors kurze Zeit digerirte und das Product aus kochendem Alkohol (5 Th.) umkrystallisirte.

Das so gewonnene Chlorhydranil war ganz farblos und verlor die kleine Quantität beigemengten Phosphor an der Luft, worauf es durch Wasser rein gewaschen wurde. Es bestand aus $C_6Cl_4H_2O_2$, löste sich fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Kohlentetrachlorid, aber sehr leicht in Aether. Von Natroncarbonat wird es mit schön grüner Farbe gelöst, bald aber tritt Braunfärbung und Abscheidung grüner Nadeln ein. Durch starke Salpetersäure wird es in Chloranil zurück verwandelt.

Obwohl Städeler meint, dass Chlorhydranil das einzige Product von der Einwirkung schwefliger Säure auf Chloranil sei, so verhält sich diess doch nicht so. Vielmehr verwandeln sich gegen 30 p.C. des Chloranils in andere Verbindungen, die mit der Schwefelsäure und Salzsäure in Lösung bleiben. Wenn durch Bleiweiss die erstere Säure entfernt und das Filtrat vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreit ist, erhält man beim Erhitzen des verdampften Rückstands bis 130° C. schöne glänzende Krystalle von *Trichlorhydrochinon*, $C_6H_3Cl_3O_2$, die sich nur wenig in heissem Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Kohlentetrachlorid, aber sehr leicht in Aether lösen.

Ausser diesem Product hatte sich noch eine anscheinend copulirte Säure gebildet, die im Rückstand blieb, sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether sich löste und aus letzterem krystallisirte, aber in nicht genügend reinem Zustand erhalten werden konnte.

Digitized by Google

Wenn Trichlorhydrochinon mit starker Salpetersäure behandelt wird, bildet sich *Trichlorchinon* und diess scheint die beste Methode seiner Reindarstellung zu sein, da es von dem Chloranil schwer zu reinigen ist. Da aber die Salpetersäure weiterhin auch das Trichlorchinon, wenn auch nur langsam, angreift, so ist es noch besser das Trichlorhydrochinon in heissem Wasser stark mit Schwefelsäure anzusäuern und eine Lösung von Kalibichromat hinzuzufügen, dann scheidet sich Trichlorchinon krystallisirt aus.

Erhitzt man Trichlorchinon mit Brom bis 120—130° C., so bildet sich *Trichlorbromchinon*, $\mathrm{C_6Cl_3BrO_2}$, welches mit Wasser zu waschen und aus heissem Alkohol zu krystallisiren ist. Es bildet gelbe Tafeln.

Wird dieses mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt, so erhält man *Trichlorbromhydrochinon*, $\mathrm{C_6Cl_3H_2BrO_2}$, welches sehr leicht in Weingeist sich löst und daraus in langen Prismen anschiesst. Durch Salpetersäure geht es in Trichlorbromchinon zurück.

Die Verarbeitung des Phenols in dieser Richtung würde sich also am besten so gestalten:

1) Das Rohproduct von der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird mit wenig Weingeist wiederholt ausgekocht. — Entfernung des rothen Oels.

2) Der Rückstand davon wird mit viel Weingeist ausgekocht, heiss filtrirt, das Filtrat erkalten gelassen. Auf dem Filter bleibt fast reines Chloranil, im Filtrat scheidet sich rohes Trichlorchinon aus.

3) Das rothe Oel und das fast reine Chloranil werden durch Chlorjod in reines Chloranil übergeführt.

4) Das rohe Trichlorchinon wird in Trichlorhydrochinon durch Phosphor und Jodwasserstoff verwandelt, durch Sublimation gereinigt und wenn erforderlich durch Kalibichromat in reines Trichlorchinon zurückgeführt.

Digitized by Google

LVI.

Notizen.

1) Aethylen-Platinchlorür.

Die Zweifel über die wahre Zusammensetzung von Zeise's Elaylplatinchlorür hat Birnbaum sowohl durch Synthese der fraglichen Verbindung als auch durch Darstellung homologer Verbindungen beseitigt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 67). Wenn auch schon Griess und Martius die Zeise'sche Formel wahrscheinlich gemacht hatten, so fehlte doch noch der endgültige Beweis.

Wenn die salzsaure Auflösung von Platinchlorür mit Elaylgas einige Zeit geschüttelt wird, namentlich wenn sich das Gas unter etwas höherem Druck befindet, so wird die anfangs weinrothe Flüssigkeit braunroth, trübe und setzt ein schwarzes Pulver (Platin nebst etwas kohlenstoffreicher Substanz) ab. Die abfiltrirte Lösung giebt bei Zusatz von festem Chlorkalium zuerst die bekannten Krystalle von Kaliumplatinchlorür, hierauf glänzende gelbe Krystalle mit allen Eigenschaften und der Zusammensetzung von Zeise's Kalium-Elaylplatinchlorür, $\mathrm{C_2H_4 . PtCl_2 . KCl + H_2O}$ (Pt = 197,4).

Das Methylen scheint keine analoge Verbindung zu liefern, wenigstens erhielt der Vf. beim Kochen von Platinchlorid mit Methylalkohol nichts anderes als Platinchlorür, frei von organischer Substanz.

Das Propylen dagegen, welches ebenfalls unter höherem Druck mit Platinchlorür in Wechselwirkung gesetzt wurde, lieferte analoge Erscheinungen, wie Aethylengas, und bei Zusatz von Chlorkalium zur Lösung schliesslich gelbe tafelförmige Krystalle von *Kaliumpropylenplatinchlorür,* $\mathrm{C_3H_6 . PtCl_2 . KCl + H_2O}$, die in Form und Verhalten durchaus der Aethylenverbindung glichen.

Amylen scheint zwar direct sich mit Platinchlorür zu verbinden, aber nur zu einer sehr unbeständigen Substanz. Dagegen konnte man durch Kochen von Amylalkohol mit Platinchlorid die correspondirende Verbindung $\mathrm{C_5H_{10} . PtCl_2 . KCl + H_2O}$ in gelben Blättchen gewinnen; dieselben sind

Digitized by Google

ungemein leicht in Wasser löslich und zersetzen sich beim Kochen darin.

Wenn man sich die Entstehung jener Verbindungen aus Platinchlorid und dem betreffenden Alkohol etwa so veranschaulicht: $2C_2H_6O + PtCl_4 = C_2H_4PtCl_2 + C_2H_4O + H_2O + HCl$, dann muss bei der Reaction Aldehyd erscheinen. Diess hat auch der Vf. namentlich bei dem Versuch mit dem Amylalkohol bestimmt nachgewiesen.

Das schwarze Pulver, welches während der Bereitung niederfällt, ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct der Aethylenverbindung und die darin enthaltene kohlenstoffreiche Materie mag aus dem Aethylen entstanden sein, welches Wasserstoff an Chlor des Platinchlorürs abgab.

Versucht man durch Einleiten von Aethylen in eine Lösung von Kaliumplatinchlorür die Zeise'sche Verbindung darzustellen, so gelingt diess durchaus nicht und der Vf. sucht den Grund dafür darin, dass die im Platinchlorür durch das Chlor nicht völlig gesättigten Affinitäten des Platins es durch das Chlorkalium werden. [Wie aber, wenn sie zuerst durch Aethylen ihre Sättigung finden, entsteht die Verbindung mit Chlorkalium?)

---

2) Ueber die isomeren Valeriansäuren.

Den Widerspruch zwischen Frankland's und Würtz's Angaben über die optische Activität oder Inactivität der gewöhnlichen Valeriansäure hat A. Pedler durch neue Versuche zu lösen unternommen (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 74. Febr. 1868).

Der Vf. bereitete nach Pasteur's Vorgang zunächst aus dem Fuselöl den amylschwefelsauren Baryt, krystallisirte die mit Barythydrat alkalisch gehaltene Lösung nach und nach aus und trennte durch zahlreiche Operationen das schwerer vom leichter löslichen Salz. Hierauf wurden aus den beiden Barytsalzen mittelst Natroncarbonat die Natronsalze und aus diesen durch kochende Schwefelsäure die beiden Amylalkohole bereitet.

Das schwerer lösliche Barytsalz gab einen Alkohol von

Digitized by Google

129° C. Siedepunkt, dem bekannten erstickenden Geruch und völliger Inactivität im polarisirten Licht.

Der aus dem leichter löslichen Barytsalz gewonnene Alkohol hatte 128° C. Siedepunkt, einen dem vorigen ähnlichen Geruch, aber mehr fruchtartig und lenkte im 500Mm.-Rohr die Polarisationsebene um 17° nach Links ab.

Beide Alkohole wurden durch Kalibichromat (2 Th. in heissem Wasser) und Schwefelsäure (3 Th.) oxydirt und diess geschah beim inactiven Alkohol ohne, beim activen mit Kohlensäureentwickelung. In beiden Fällen wurde das nebenher entstehende valeriansaure Amyloxyd wieder durch Natronhydrat zersetzt und der resultirende Alkohol von Neuem oxydirt.

Die erhaltenen Valeriansäuren, aus ihrem Natronsalz abdestillirt, hatten folgende Eigenschaften:

Die aus dem inactiven Alkohol dargestellte 175° C. Siedepunkt, den eigenthümlichen bekannten Geruch und völlige Inactivität.

Die aus dem activen Alkohol dargestellte 170° C. Siedepunkt, denselben Geruch wie die vorige, aber ein Drehungsvermögen von 43° rechts.

Die erstere hält der Vf. für identisch mit Frankland-Duppa's Isopropacetsäure $\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}(\mathrm{C_3H_7}\beta)\mathrm{H_2}\\ \mathrm{C\Theta H\Theta}\end{matrix}\right.$ wegen ihres gleichen Siedepunkts.

Wenn man den activen Alkohol mit Schwefelsäure und Kalibichromat in zugeschmolzenen Röhren bei 100° behandelt, giebt er viel Kohlensäure und Essigsäure, der inactive dagegen unter gleichen Bedingungen kaum eine Spur Kohlensäure und sonst nur Valeriansäure.

Es scheint daher Würtz seine inactive Valeriansäure aus einer Probe inactiven Amylalkohols bereitet zu haben, oder er hat gemischte Alkohole gehabt und bei der Digestion dieselben zu lange mit der chromsauren Mischung in Berührung gelassen, wodurch der ganze Gehalt an activen zerstört wurde.

Digitized by Google

3) Löslichkeit des Xanthins in verdünnter Salzsäure.

Die noch von einigen Lehrbüchern angegebene Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit des Xanthins in verdünnter Salzsäure hat B. Jones (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 211. Mai 1868) durch wiederholte Versuche aufs Neue widerlegt. Es löst sich in der That in verdünnter Salzsäure selbst in der Kälte leicht auf und giebt beim Verdampfen die sechsseitigen von ihm früher beschriebenen Krystalle.

Auch in verdünnter Schwefelsäure löste sich das Xanthin und gab mikroskopische Büschel von Krystallnadeln.

Da der Vf. mit einem ihm überlieferten Harnstein diese Versuche anstellte und er früher aus einem Urin eine salzsaure Verbindung mit denselben Eigenschaften bekommen, so versuchte er nun, wie er damals gethan (dies. Journ. 89, 189) das Xanthin des Harnsteins in gesundem Urin zu lösen, und hoffte dieselbe krystallinische Ausscheidung zu bekommen. In der That löste sich das Xanthin in heissem Urin, aber beim Verdampfen zeigte sich kein krystallinischer Absatz, und überhaupt gelang es ihm nicht, künstlich die Xanthinkrystalle, wie man sie im natürlichen Urin antrifft, zu gewinnen.

Vielleicht hat man oft die Krystalle des Xanthins im Harn angetroffen und sie auf Grund blosser mikroskopischer Untersuchung für Harnsäure gehalten. Namentlich scheint im Urin von Kindern das Xanthin nicht selten zu sein, so schliesst der Vf. aus den drei Fällen von Langenbeck, Taylor (ein Knabe aus dem Punjab) und ihm selbst (dies. Journ. 89, 189).

Digitized by Google

LVII.

Ueber einige Bestandtheile der Blätter der Rosskastanie.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 57. Bd. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. April 1868.)

Die mit kochendem Wasser behandelten, ausgepressten Blätter geben an siedenden Weingeist einige Bestandtheile ab, von denen sich theils sehr wenig theils nichts in dem wässerigen Decocte derselben vorfindet.

Wird dieses weingeistige Decoct der Destillation unterworfen und diese so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr brennt, so scheidet sich nach vierundzwanzigstündigem Stehen an einem kühlen Orte am Boden des Gefässes eine dunkelgrüne Masse von salbenartiger Consistenz ab, von welcher die überstehende, rothbraune Flüssigkeit abgegossen werden kann. Die grüne Masse enthält nur äusserst geringe Mengen von Fett, sie besteht hauptsächlich aus Wachs, das von Chlorophyll grün gefärbt ist. Das Wachs selbst ist, wenn man es gereinigt hat, vom Bienenwachs nicht zu unterscheiden. Mulder hat schon vor langer Zeit diese Beobachtung an dem Wachse von Blättern anderer Pflanzen gemacht.

Die von dem Wachse und Chlorophyll abgegossene Flüssigkeit wird filtrirt und der Destillation unterworfen bis aller Alkohol verjagt ist. Beim Erkalten setzt sich ein Bodensatz ab, welcher der Hauptmasse nach aus zwei Substanzen besteht, während Gerbsäure und andere Bestandtheile in der Lösung bleiben, die sich auch in dem wässerigen Decocte der Blätter finden, da eine vollkommene Erschöpfung derselben mit Wasser vor der Behandlung mit Weingeist nicht stattfand.

Um die beiden Substanzen von einander zu trennen, wurden sie mit einem Gemisch von Essigsäure und Wasser zum Sieden erhitzt und die Lösung heiss von dem Ungelösten durch ein Filter getrennt. Beim Erkalten schieden sich einige klebende Flocken ab, die entfernt wurden. Die klare Flüssigkeit liess

Digitized by Google

auf Zusatz von Wasser einen zimmtbraunen Niederschlag in Menge fallen, der auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde. Mit Wasser erhitzt wird diese braune Substanz weich, vereinigt sich zu einem schwarzbraunen Harzklumpen, der erkaltet spröde ist und sich zu einem rehfarbenen Pulver zerreiben lässt. Zur weiteren Reinigung wurde diese Substanz in Weingeist gelöst und die concentrirte Lösung mit concentrirter Aetznatronlauge versetzt und geschüttelt. Die Natronverbindung des Harzes setzt sich an den Wänden des Gefässes als Ueberzug und in der Flüssigkeit in Form von Klumpen von brauner Farbe ab. Die gelbgefärbte Flüssigkeit kann davon abgegossen werden. Die Natronverbindung löst sich leicht in Wasser auf. Aus der rothbraunen Lösung fällt Salzsäure das Harz in gelatinösen Flocken von der Farbe des Eisenoxydhydrats. Man wäscht diese anfangs mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, zuletzt mit heissem Wasser aus, wobei die gelatinöse Beschaffenheit sich sehr vermindert. Beim Erhitzen mit Wasser bemerkt man einen schwachen, süsslichen Geruch, der zugleich an den von Aepfeln erinnert. Er rührt von Spuren eines flüchtigen Körpers her, der beim Behandeln mit siedendem Wasser schnell hinweggeschafft ist.

Wird das braune Harz mit Kali- oder Natron-Lauge gekocht, so erhält man eine Lösung, die sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme röthet und in nichts von der Lösung des Kastanienroth in siedender Aetzlauge sich unterscheidet.

Ich habe dieses Harz bei 100° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknet analysirt. Wie die folgenden Zahlen zeigen, enthält die Substanz in diesem Falle noch Wasser, welches durch Erhitzen auf höhere Temperaturgrade ausgetrieben werden kann.

0,223 gaben 0,493 Kohlensäure und 0,09 Wasser oder in 100 Th. 60,29 p.C. Kohle und 4,48 p.C. Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_{52}H_{23}O_{23}$, die 60,11 Kohle und 4,42 Wasserstoff verlangt. Die Formel, welche die Zusammensetzung des trockenen Harzes ausdrückt, ist demnach $C_{52}H_{22}O_{22}$ oder $C_{26}H_{22}O_{11}$, und das Harz eine harzige Modification des Kastanienroths, welches bekanntlich aus dem Kastaniengerbstoff

Digitized by Google

sich unter Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser bildet.

Es bildet sich somit in diesem Falle ein sogenanntes Harz aus einem Gerbstoff unter Ausscheidung von Wasser. Auch in der Kastanienrinde ist dieses Harz enthalten.

Die zweite Substanz, welche mit dem Harze gemengt erhalten wurde, liess sich auf folgende Weise reinigen. Der in heisser, mit Wasser gemischter Essigsäure nicht gelöste, vom meisten Harz befreite Rückstand wurde mit heissem Essigsäurehydrat behandelt, worin sich beinahe alles, unter Zurückbleiben einiger graugrüner Flocken löste. Beim Erkalten setzten sich einige klebende Flocken ab, die durch ein Filter beseitigt wurden. Das Filtrat mit Wasser gemischt, giebt einen grauen Niederschlag in Form von käsigen Flocken. Diese werden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, mit Weingeist erwärmt, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist und dadurch etwas braune Natronverbindung des Harzes abgeschieden. Das gelbliche Filtrat mit Salzsäure und viel Wasser vermischt, giebt einen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, feucht vom Filter genommen und mit Aether geschüttelt wird, der Spuren von Chlorophyll auszieht und etwas Wachs aufnimmt. Nach dem Abgiessen des Aethers schüttelt man die Masse mit Natronlauge, welche sich bräunlich färbt und eine weisse Natronverbindung ungelöst lässt. Diese wird auf einem Filter gesammelt, in der kleinsten erforderlichen Menge von Essigsäure gelöst und durch Zusatz von viel Wasser aus dieser Lösung ausgefällt. Die sich ausscheidenden Flocken sind weiss. Nach dem Waschen mit Wasser werden sie unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht. Sie vermindern ihr Volum bedeutend und trocken stellen sie eine Menge blassgelblicher, spröder, leicht zu weissem Pulver zerreiblicher, durchscheinender Klümpchen dar, die erhitzt den Weihrauchgeruch von sich geben, welchen man unter diesen Verhältnissen bei der Chinovasäure, dem Aescigenin und dessen Verbindungen wahrnimmt. 0,2257 davon gaben bei 100° C. im Kohlensäurestrom getrocknet 0,4927 Kohlensäure und 0,1701 Wasser, was auf 100 Th. berechnet, folgender Zusammensetzung entspricht:

Digitized by Google

		Ber.	Gef.
C_{34}	204	59,30	59,54
H_{28}	28	8,14	8,37
O_{14}	112	32,56	32,09
	344	100,00	100,00

Der etwas zu hoch gefundene Kohlen- und Wasserstoffgehalt stammt von einer Verunreinigung mit Telaescin offenbar ab, welches mit dieser Substanz homolog und von mir aus der Aescinsäure, dem Aphrodaescin und Argyraescin der Samen dargestellt wurde. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{36}H_{30}O_{14}$.

$$C_{34}H_{28}O_{14} + 2HO = C_{22}H_{28}O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Ich habe schon vor einiger Zeit nachgewiesen, dass in den Samen statt den Verbindungen des Aescigenin ($C_{24}H_{20}O_4$) bisweilen die entsprechenden Verbindungen von $C_{22}H_{18}O_4$ vorkommen.

Wir sehen somit, dass in den Blättern das Material gebildet wird, dessen Verbindungen wir in den Samen antreffen. Die Menge dieser Substanz in den Blättern ist übrigens äusserst gering und betrug circa 0,5 Grm. auf 12 Pfunde von Blättern.

In der Wurzel der *Tormentilla erecta* wurde im Laboratorium des Prof. Hlasiwetz derselbe Gerbstoff nachgewiesen, den ich in der Rosskastanie aufgefunden habe. In der Tormentilla ist er begleitet von Chinovasäure, die daraus entsteht, wie das Aescigenin in der Rosskastanie sich daraus bildet. Aescigenin, $C_{24}H_{20}O_4$, und Chinovasäure, $C_{48}H_{38}O_8$, stehen im nahen Zusammenhang, den festzustellen ich mir zur Aufgabe gemacht habe.

LVIII.

Ueber *Aesculin* und *Aesculetin*.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. April 1868.)

Wird Aesculetin in Wasser vertheilt mit Natriumamalgam behandelt, während ein rascher Strom von Kohlensäure

Digitized by Google

eingeleitet wird, um die Flüssigkeit stets neutral zu erhalten, so wandelt sich das Aesculetin, wie ich gezeigt habe, in Aescorcin um $C_9H_6O_4 + H_2 = C_9H_8O_4$.

Diese Verwandlung ist analog dem Uebergang von Aldehyd in Alkohol oder von salicyliger Säure in Saligenin unter ähnlichen Verhältnissen.

Die Behandlung von Aesculetin mit Natriumamalgam ohne Mitanwendung von Kohlensäure liefert ebenso wie die Behandlung des Aesculetin mit Natriumamalgam in saurer Lösung amorphe, äusserst leicht veränderliche Producte.

Anderer Art ist die Veränderung, welche das Aesculetin erleidet, wenn es mit nascirendem Wasserstoff in der Form von Aesculin zusammengebracht wird.

Die Bereitungsweise dieser Substanz, die ich *Hydraesculin* nennen will, ist folgende:

In einen Glascylinder bringt man eine zollhohe Schicht von Quecksilber und darauf einen Brei von Aesculin, wie man ihn durch Erkalten einer gesättigten, heissen, wässerigen Lösung von Aesculin erhält. Man trägt nun haselnussgrosse Stücke von Natriumamalgam nach und nach ein. Das Aesculin löst sich auf und wenn die Lösung erfolgt ist, neutralisirt man die Flüssigkeit mit Essigsäure, von der ein geringer Ueberschuss nicht schadet, trennt das Quecksilber und die wässerige Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter und giesst letztere tropfenweise unter Umrühren in wasserfreien Alkohol. Das Hydraesculin fällt in voluminösen, weissen Flocken nieder, die, wenn nicht ein grosser Ueberschuss von Alkohol da ist, zusammenballen und zu einer harzartigen Masse werden.

Der Körper ist amorph. Frisch dargestellt ist er weiss, nimmt aber an der Luft einen Stich ins Gelbe und Rosenrothe an. In Wasser ist er äusserst leicht löslich, auch leicht löslich in wasserhaltigem Weingeist. Seine Lösungen werden durch Bleiessig gefällt. Wendet man eine weingeistige Lösung des Hydraesculin und des Bleisalzes an, so lässt sich der Niederschlag mit Alkohol auswaschen, ohne sich merklich zu verändern. Werden aber wässerige Lösungen in Anwendung gebracht, so röthet sich der Niederschlag sehr schnell unter Sauerstoffaufnahme an der Luft.

Digitized by Google

Ich habe keine Analyse des Hydraesculin gemacht. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus der seiner Spaltungsproducte, auch ist es schwer, die letzte Spur von essigsaurem Natron wegzunehmen, die der Körper bei der Fällung einschliesst.

So wie das Saligenin ohne Spaltung durch Oxydation in einen Körper übergeführt werden kann, der in Zucker und salicylige Säure zerlegbar ist, so lässt sich das Aesculin durch nascirenden Wasserstoff in Hydraesculin umwandeln, ohne Spaltung, und dieses Hydraesculin zerfällt durch Säuren in Zucker, der keine Veränderung erlitten hat und in Hydraesculetin.

Um das *Hydraesculetin* darzustellen, versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung des Hydraesculin mit dem halben Volum starker Salzsäure und erwärmt das Gemisch in einer Schaale auf dem Wasserbade. Es beginnt sehr bald die Abscheidung von Krystallen des Hydraesculetin, die vollkommen weiss sind. Man lässt die Flüssigkeit erkalten, sammelt die Krystalle auf einem Filter, wäscht sie mit kaltem Wasser, in dem sie schwer löslich sind und trocknet sie über Schwefelsäure.

Die Mutterlauge, welche von diesen Partien abfiltrirt wurde, giebt bei weiterem Erwärmen noch eine Portion von Hydraesculetin, die aber stets ein wenig gefärbt erscheint. Die salzsaure Mutterlauge, welche von den Krystallen abfiltrirt wurde, enthält neben Spuren von Kochsalz die ganze Menge des Zuckers, welche neben Hydraesculetin sich gebildet hat.

Das Hydraesculetin scheint im wasserhaltigen Zustande der Formel $C_{18}H_{16}O_9$ entsprechend zusammengesetzt zu sein. Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse Zahlen, welche dieser Formel nahezu entsprechen und nur einen kleinen Ueberschuss von Wasser ergaben. Trocknet man dagegen das Hydraesculetin, um diese geringe Wassermenge zu entfernen, so geht mehr Wasser hinweg.

Bei 120° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknetes Hydraesculetin gab folgende Zahlen:

0,164 lieferten 0,3508 Kohlensäure und 0,0635 Wasser.

Digitized by Google

		Ber.	Gef.
C_{36}	432	58,14	58,32
H_{31}	31	4,17	4,30
$O_{17,5}$	280	37,69	37,38
	743	100,00	100,00

Erst bei längerem Trocknen der Substanz bei 150° C. in einem Strom von Kohlensäure wurde dieselbe trocken erhalten.

Die beiden Analysen wurden mit Material ausgeführt, welches aus verschiedenen Darstellungen herstammte.

I. 0,2054 gaben 0,443 Kohlensäure und 0,0797 Wasser.

II. 0,2367 gaben 0,5087 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C_{36}	432	58,86	58,82	58,61
H_{30}	30	4,09	4,31	4,39
O_{17}	272	37,05	36,87	37,00
	734	100,00	100,00	100,00

Mit Aetzammoniakflüssigkeit übergossen wird diese Substanz sogleich roth gefärbt und diese Farbe geht bald in Blau über, es zeigt sich aber, dass hier ausser Aescorceïn auch ein zweiter Körper gebildet wird, der farblos und krystallinisch ist und den ich bis jetzt noch nicht näher untersucht habe.

Es ist demnach wahrscheinlich das Hydraesculetin als eine Verbindung von Aescorcin mit einem zweiten Körper anzusehen, welcher vielleicht der Formel $C_{18}H_{14}O_9$ in seiner Zusammensetzung entspricht.

In Kalilauge oder Natronlauge löst sich das Hydraesculetin in der Kälte langsam mit grünlicher Farbe, beim Erwärmen in grosser Menge. Die grüne Flüssigkeit wird dunkelgelb beim Sieden, an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff schmutzig roth. Durch Erhitzen wird das Hydraesculetin zerstört. Es geht etwas Wasser, eine Spur theerartiger Substanz weg und es bleibt eine sehr grosse Menge leichter, voluminöser Kohle. Man erhält nur Spuren einer in körnigen Krystallen sublimirten Substanz, die vielleicht unverändertes Hydraesculetin ist.

Es ist möglich, dass das bei 150° C. getrocknete Hydraesculetin bei höherer Temperatur noch Wasser verliert und $C_{18}H_{14}O_8$ wird. Allein das Austreiben von mehr Wasser als

Digitized by Google

bei 150° C. sich entfernen lässt, gelingt erst bei einer Temperatur, bei welcher die Substanz beginnt sich bräunlich zu färben und zu zersetzen. Das Aesculin giebt mit nascirendem Wasserstoff zwei Verbindungen, das Aescorcin $= C_9H_8O_4$ und das Hydraesculetin $C_{18}H_{14}O_8$, wie das Chinon zwei Hydrochinone giebt, die in ihrer Zusammensetzung dieselbe Beziehung zeigen. Man könnte das Aesculetin, $C_9H_6O_4$, als eine mit Chinon homologe Verbindung $C_7H_6O_2$ (Chinon $= C_6H_4O_2$) ansehen, in der 2H durch $2(CHO)$ substituirt sind. Allein das Verhalten des Aescorcin und Hydraesculetin sprechen nicht für diese Beziehung.

LIX.

Ueber die Kapseln der Rosskastanienfrüchte.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mai 1868.)

Ich habe schon vor längerer Zeit erwähnt, dass die Kapseln der reifen Früchte von *Aesculus Hippocastanum* denselben Gerbstoff ($= C_{13}H_{12}O_6$) enthalten, der sich auch in anderen Theilen der Pflanze vorfindet, dass in manchen Jahren, aber verhältnissmässig selten, sich noch eine krystallisirte Säure vorfindet, die ich Capsulaescinsäure genannt habe. Sie unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung, welche durch die Formel $C_{13}H_{12}O_8$ ausgedrückt wird, durch ein Plus von zwei Atomen Sauerstoff von dem Gerbstoff der Kastanien, zeigt fast alle Reactionen der Gallussäure und ist höchst wahrscheinlich eine (mit der dreifach acetylirten Gallussäure isomere) Verbindung von Gallussäure mit Phloroglucin. Ausserdem enthalten die Kapseln noch zwei Stoffe in ziemlicher Menge, von denen hier die Rede sein soll.

Kocht man die zerkleinerten Kapseln reifer Früchte mit Weingeist (von circa 50 p.C. Alkoholgehalt) und versetzt das Decoct mit Bleizucker, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der Capsulaescinsäure, wenn solche im Decoct ent-

Digitized by Google

halten war, Gerbstoff und die beiden Körper enthält, die in den folgenden Zeilen besprochen werden sollen.

Wird dieser Niederschlag im Wasser vertheilt durch Hydrothiongas zersetzt, so ist in dem vom Schwefelblei abfiltrirten Fluidum der eine dieser beiden Körper, eine Pectinsubstanz, neben Gerbsäure in der Lösung, während der zweite Körper, eine Aescigeninverbindung, im Schwefelblei zurückbleibt, als unlöslich im Wasser. Zersetzt man das Bleisalz dagegen in Alkohol vertheilt, so erhält man die Aescigeninverbindung in Lösung, während der Pectinkörper, als unlöslich in Alkohol im Schwefelblei zurückbleibt.

Es ergiebt sich aus dem Gesagten von selbst, wie man diese beiden Substanzen von einander getrennt darstellen kann.

Die Aescigeninverbindung, welche man durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure in der Siedehitze in Aescigenin und Zucker spalten kann, hat die Zusammensetzung und Eigenschaften des Telaescin, welches ich aus dem Aphrodaescin und Argyraescin der Samen künstlich dargestellt habe.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{30}O_7$. Es zerfällt in Zucker und Aescigenin nach dem Schema

$$C_{18}H_{30}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{20}O_2.$$

Der Pectinkörper, in Wasser und schwachem Weingeist löslich, in Alkohol unlöslich, zeigte folgende Zusammensetzung:

0,1805 bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, gaben 0,2751 Kohlensäure und 0,0778 Wasser, oder in 100 Th.:

C	41,57
H	4,79
O	53,64
	100,00

Ich will hier nur bemerken, dass diese Substanz mit Wasser und Salzsäure durch drei Stunden im Wasserbade erhitzt eine Lösung gab, welche mit Kupfervitriollösung und Kalihydrat in grossem Ueberschuss versetzt einen bläulichgrünen Niederschlag lieferte, dass dieser Niederschlag sammt der Flüssigkeit nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° C. nur Spuren von Kupferoxydul lieferte, dass also kein Zucker ent-

Digitized by Google

standen war und überhaupt nur Spuren eines Körpers gebildet wurden, der alkalische Kupferoxydlösung in der Wärme zu reduciren vermag.

Ich habe bei einer anderen Gelegenheit erwähnt, dass in der Rinde der Rosskastanien ein Pectinkörper enthalten sei, der durch Behandlung mit Alkalihydrat in der Hitze Ameisensäure, Oxalsäure und Protocatechusäure gab. Die Zusammensetzung dieses Pectinkörpers war folgende:

0,1942 bei 120° C. getrocknet in einem Strom von Kohlensäure gaben 0,2896 Kohlensäure und 0,0851 Wasser oder in 100 Theilen:

C	40,67
H	4,87
O	54,46
	100,00

Die Beziehung des Pectinkörpers aus der Rinde und des Pectinkörpers aus den Kapseln lässt sich durch folgende Formeln anschaulich machen.

Pectinkörper der Kapseln.			*Pectinkörper der Rinde.*		
	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
C_{32}	41,65	41,57	C_{32}	40,85	40,67
H_{42}	4,56	4,79	H_{44}	4,68	4,87
O_{31}	53,79	53,64	O_{32}	54,47	54,46
	100,00	100,00		100,00	100,00

$$C_{32}H_{42}O_{31} + H_2O = C_{32}H_{44}O_{32}.$$

Beide Substanzen sind bei derselben Temperatur getrocknet.

Fremy hat für diese Körper die Formeln:

$$C_{32}H_{46}O_{31} \text{ und } C_{32}H_{48}O_{32}$$

für die bei 140° C. getrocknete Substanz aufgestellt.

Die Differenz liegt lediglich im Wasserstoffgehalt, den Fremy um ein Geringeres höher gefunden hat als ich.

Die von mir gefundenen Zahlen entsprechen eigentlich ganz genau den Formeln $C_{32}H_{46}O_{32}$ und $C_{32}H_{44}O_{31}$, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
C_{32}	40,76	40,67	C_{32}	41,56	41,57
H_{46}	4,88	4,87	H_{44}	4,76	4,79
O_{32}	54,36	54,46	O_{31}	53,68	53,64
	100,00	100,00		100,00	100,00

Digitized by Google

Diese Formeln aber lassen keine Theilung durch 2 zu, ohne zu ungeraden Zahlen im Wasserstoffatomgehalte zu führen. Die Bildung der Metapectinsäure könnte in der von Fremy gedachten Weise dann nicht stattfinden *).

Ich lege den von mir aufgestellten Formeln keinen grösseren Werth bei, als den von Fremy gegebenen und will auch darüber nicht rechten, ob von mir oder ob von Fremy der Wasserstoffgehalt bei den Analysen richtiger bestimmt worden ist.

Wenn man die Formeln, welche Chodnew für verschiedene Pectinkörper aufgestellt hat, die mit geringen Differenzen im Wasserstoffgehalt, über welche die Analysen kaum Aufschluss zu geben im Stande sind, $C_{14}H_{20}O_{12}$ für sein Pectin, $C_{28}H_{42}O_{25}$ für seine pectinige Säure und $C_{14}H_{22}O_{13}$ oder $C_{28}H_{44}O_{26}$ für seine Pectinsäure sich schreiben lassen, mit den Formeln von Fremy vergleicht, wenn man dabei sich erinnert, dass Fremy an der Metapectinsäure, so wie an der Parapectinsäure beobachtete, dass sie weinsaures Kupferoxyd in alkalischer Lösung wie Krümmelzucker reduciren, so wird man unwillkürlich auf den Gedanken gebracht, dass Chodnew die Zuckerverbindungen der Substanzen unter den Händen hatte, die Fremy zur Analyse verwendet hatte, getrennt vom Zucker.

$$C_{32}H_{48}O_{32} \text{ von Fremy} = 4(C_8H_{12}O_8),$$
$$C_8H_{12}O_8 + C_6H_{12}O_6 - 2(H_2O) = C_{14}H_{20}O_{12} \text{ von Chodnew.}$$

Diese Uebereinstimmung in den Resultaten zweier Chemiker brachte mich zu dem Entschlusse, mich mit den Pectinkörpern näher zu befassen.

Die Untersuchung dieser Substanzen ist noch weit entfernt, so weit gediehen zu sein, dass ich mich veranlasst hätte fühlen können, über die Pectinkörper ein Wort zu veröffentlichen. Dass ich dennoch einige Worte über diese Körper hier gesprochen habe, hat seinen Grund in einer Notiz, welche Herr C. Scheibler unter dem Titel: „Vorläufige Mittheilung über die Metapectinsäure aus Zuckerrüben" im 1. Jahrg., No. 6, p. 58 der „Berichte der deutschen, chemischen Gesellschaft

*) Vielleicht steht die Substanz $C_{32}H_{44}O_{32}$ zu dem Körper $C_{32}H_{46}O_{31}$ von Fremy im Verhältnisse wie Essigsäure zu Alkohol?

Digitized by Google

zu Berlin" veröffentlicht hat*). Herr Scheibler hat sich durch diese Mittheilung nach meinem geringen Dafürhalten das mehr als zweifelhafte Verdienst erworben, in ein ohnehin dunkles Capitel noch mehr Verwirrung hinein zu bringen, als sich schon daselbst vorfindet.

Scheibler findet, dass die Eigenschaften seiner Metapectinsäure mit denen übereinstimmen, welche Fremy an seiner Metapectinsäure beobachtet hat. Als neue Eigenschaften giebt Scheibler an, dass die Metapectinsäure die Ebene des polarisirten Lichts stark nach links dreht, dass diese Linksdrehung durch Behandlung der Metapectinsäure mit starken Säuren in eine Rechtsdrehung verwandelt wird. Die Metapectinsäure Scheibler's wirkt nicht auf die Fehling'sche Flüssigkeit vor der Behandlung mit Säuren, reducirt aber diese Flüssigkeit nach der Behandlung mit Säuren.

Fremy giebt ausdrücklich an, dass seine Metapectinsäure auf den polarisirten Lichtstrahl keine Einwirkung zeige und alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd wie Krümmelzucker reducire. Fremy hat seine Metapectinsäure auch durch Einwirkung starker Säuren auf Pectin in der Hitze dargestellt. Fremy's Metapectinsäure ist unter Verhältnissen entstanden, unter denen sich die Metapectinsäure des Herrn Scheibler in Zucker und eine neue Säure spaltet.

Wie also Herr Scheibler den Körper, den er in den Zuckerrüben auffand, Metapectinsäure nennen und mit der Metapectinsäure von Fremy identificiren konnte, ist nicht wohl einzusehen.

Aus dem Versuch, den ich weiter oben erwähnt habe, geht mit Bestimmtheit hervor, dass es Körper giebt, die in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften mit den Pectinkörpern von Fremy so nahe übereinstimmen, als es bei derlei Substanzen überhaupt verlangt werden kann, die aber mit Säuren in der Wärme behandelt, weder eine Metapectinsäure liefern, die wie die Metapectinsäure Fremy's die Fehling'sche Flüssigkeit reducirt, noch bei dieser Behandlung Zucker geben, wie die Substanz des Herrn Scheibler aus Zuckerrüben.

*) Dies. Journ. **103**, 458.

Digitized by Google

Herr Kawalier hat vor vielen Jahren in meinem Laboratorium Substanzen aus den Nadeln, der Borke, dem Holz und der Rinde von *Pinus sylvestris* L. untersucht, die mit den Pectinkörpern in allen Eigenschaften die vollste Aehnlichkeit zeigten, aber auf dieselbe Menge Kohlenstoff und Wasserstoff bedeutend weniger Sauerstoff enthielten. Aus dem, was ich anzuführen für nöthig fand, ergiebt sich, dass es einer umfassenden Arbeit, einer Untersuchung vieler sogenannter Pectinkörper aus verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen bedürfen wird, ehe man zu dem Ziele kommt, Aufschluss über die Natur und Constitution der bisher mit so geringem Erfolge studirten Pectinkörper zu erhalten, ein Ziel, das Herr Scheibler erreicht zu haben glaubt, wenn er die Säure und den Zucker untersucht haben wird, die bei Behandlung einer, der Metapectinsäure von Fremy ähnlichen Substanz aus Zuckerrüben entstehen. Diese Untersuchung wird weiter nichts sein, als einer von den vielen Beiträgen, die zu der Untersuchung der Pectinkörper geliefert werden müssen, ehe man zum Ziele kommen kann.

LX.

Ueber das Isophloridzin.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mai 1868.)

Die Blätter des Apfelbaumes enthalten einen Stoff, den ich mit dem Namen Isophloridzin bezeichne, um durch den Namen anzudeuten, dass er eine mit dem Phloridzin, welches sich in der Rinde der Wurzel und des Stammes in reichlicher Menge findet, isomere Verbindung ist. In seinem Aeusseren weicht das Isophloridzin von dem Phloridzin bedeutend ab. Man erhält es leicht in halbzolllangen, silberglänzenden, dünnen Nadeln, die wie das Phloridzin bei 105° C. zu schmelzen beginnen. Das Isophloridzin löst sich leicht in Aetzammoniak zu einer blassgelben Flüssigkeit, welche nach kurzem Stehen

Digitized by Google

an der Luft bräunlichviolett wird, und nachdem das Ammoniak an der Luft abgedunstet ist, zu einer Masse von Krystallen erstarrt, die in Wasser in der Kälte schwer löslich und farblos sind, durch Waschen mit wenig Wasser von der bräunlichvioletten Mutterlauge leicht getrennt werden können. Ich werde später auf diesen Körper zurückkommen, der vielleicht unverändertes Isophloridzin ist.

Das Isophloridzin wird aus seiner wässerigen Lösung durch Bleiessig gefällt. Diese Eigenschaft benutzt man, um dasselbe aus dem Decoct der Apfelbaum-Blätter darzustellen.

Die wässerige Lösung des Isophloridzin, mit etwas Schwefelsäurehydrat versetzt und erwärmt, wird viel schneller als die Lösung des Phloridzin zerlegt in Traubenzucker und in Isophloretin, eine Substanz, welche mit Phloretin dieselbe Zusammensetzung gemein hat, sich aber schon durch die Leichtlöslichkeit in Aether von demselben leicht unterscheiden lässt.

Wird das Isophloretin in concentrirteste Kalilauge eingetragen und einige Minuten in dieser Lösung erhitzt, so wird es zerlegt in Phloroglucin und eine Säure, die ich *Isophloretinsäure* nennen will. Der Weg, diese beiden Substanzen isolirt zu erhalten, ist folgender.

Die erhitzte Masse, welche durch Behandeln des Isophloretin mit Kalilauge erhalten wird, erstarrt krystallinisch beim Erkalten, was man durch Eintauchen des Gefässes (worin sich die Masse befindet) in kaltes Wasser beschleunigt. Man löst die erkaltete Masse in verdünnter Schwefelsäure auf und schüttelt die Lösung, welche blass röthlichgelblich gefärbt ist, mit Aether.

Die Lösung, welche Phloroglucin und Isophloretinsäure enthält, wird im Wasserbade der Destillation unterworfen. Der Rückstand der Destillation erstarrt krystallinisch. Man löst ihn in möglichst wenig Wasser und versetzt die wässerige Lösung mit etwas Bleizuckerlösung, wodurch ein geringer Niederschlag von bräunlich violetter Farbe entsteht, der eine kleine Menge einer harzigen Substanz enthält, welche als Nebenproduct sich ausser Phloroglucin und Isophloretinsäure gebildet hat. Durch Schwefelwasserstoff fällt man das über-

Digitized by Google

schüssige Blei aus der abfiltrirten Lösung und entfernt das Schwefelblei durch ein Filter. Das Filtrat wird erwärmt, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, dann mit doppelt kohlensaurem Natron versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser nimmt nun Phloroglucin aus dieser Flüssigkeit auf und lässt es nach dem Abdestilliren im Wasserbade zurück. Es ist durch nochmaliges Lösen in Wasser und Verdunsten über Schwefelsäure unter der Glocke leicht rein, in ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

Die Flüssigkeit, welcher man durch wiederholtes Schütteln mit neuen Aethermengen alles Phloroglucin entzogen hat, wird mit Schwefelsäure versetzt und die Isophloretinsäure dadurch in Freiheit gesetzt, worauf sie durch Schütteln mit Aether ausgezogen werden kann. Sie bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade röthlich gefärbt zurück. Man lässt sie über Schwefelsäure im Vacuo einige Stunden stehen, um allen Aether zu entfernen und löst sie dann in kaltem Wasser auf, wobei röthliche Flocken in kleiner Menge ungelöst bleiben, die durch ein Filter entfernt werden. Die wässerige Lösung der Säure verdunstet man im Vacuo über Schwefelsäure, wodurch man grosse Krystalle der Säure erhält, selbst wenn man mit verhältnissmässig geringen Mengen derselben arbeitet.

Die Isophloretinsäure unterscheidet sich durch ihr Verhalten gegen eine Eisenchloridlösung leicht von der Phloretinsäure, ihre Lösung wird nicht von diesem Reagens gefärbt. Von der gleich zusammengesetzten Melilotsäure (Hydrocumarsäure) Zwenger's unterscheidet sie sich durch ihre Geruchlosigkeit und ihren höher liegenden Schmelzpunkt. Melilotsäure schmilzt nach Zwenger bei 82° C., die Isophloretinsäure bei 129° C. Von der bei 125° C. schmelzenden Hydroparacumarsäure von Hlasiwetz, mit der sie das Nichtgefälltwerden durch Bleizuckerlösung gemein hat, unterscheidet sich die Isophloretinsäure durch ihr Verhalten gegen alkalische Kupferoxydlösung, welche von der Hydroparacumarsäure reducirt wird.

Die Isophloretinsäure gehört höchst wahrscheinlich in dieselbe homologe Reihe, deren Glied die Oxybenzoësäure ist.

Digitized by Google

$C_7H_6O_3$ = Oxybenzoësäure,
$C_9H_{10}O_3$ = Isophloretinsäure.

Während in der Rinde des Stammes und der Wurzel des Apfelbaums in der Form von Phloridzin sich die mit der Salicylsäure homologe Phloretinsäure findet, haben wir in den Blättern in der Form von Isophloretin eine der Oxybenzoësäure homologe Säure.

Diese Umwandlung eines Körpers der Salicylreihe in einen isomeren Körper der Benzoylreihe ist eine Function der Blätter, die als eine Vorarbeit zur Bildung des Amygdalins in dem Samen erscheint.

Die Analysen des Isophloridzin, des durch Säuren daraus gebildeten Traubenzuckers und Isophloretins und des durch Kali aus dem Isophloretin gebildeten Phloroglucins hier anzuführen, halte ich für überflüssig. Ich will hier nur eine Analyse der Isophloretinsäure anführen.

0,1628 bei 105° C. in einem Strom von Kohlensäure getrocknete Isophloretinsäure gaben 0,3887 Kohlensäure und 0,091 Wasser.

		Ber.	Gef.
C_9	108	65,06	65,11
H_{10}	10	6,02	6,21
O_3	48	28,92	28,68
	166	100,00	100,00

Wird eine wässerige Lösung von Isophloretinsäure mit kohlensaurem Baryt versetzt, gelinde erwärmt, der überschüssige kohlensaure Baryt durch ein Filter entfernt und das Filtrat über Schwefelsäure im Vacuo eingedampft, so erhält man kleine, undeutliche Krystalle des in Wasser sehr leicht löslichen Barytsalzes der Isophloretinsäure.

Diese löst man in starkem Weingeist auf und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei sich das in wasserfreiem Alkohol fast unlösliche Barytsalz in glänzenden, nadelförmigen Krystallen absetzt, die man mit wasserfreiem Weingeist auf einem Filter abwäscht und im Vacuo über Schwefelsäure trocknet.

Bei 100° C. verliert das so getrocknete Salz nichts mehr an Gewicht.

0,2043 Barytsalz gaben geglüht 0,0864 kohlensauren Baryt

Digitized by Google

oder 42,3 p.C. kohlensaures Salz. Die Formel $C_9H_9BaO_3$ verlangt 42,2 p.C.

Dieses Barytsalz kann zweckmässig zur Darstellung von reiner Isophloretinsäure aus unreinem Isophloridzin benutzt werden, da durch Waschen des Barytsalzes mit wasserfreiem Alkohol oder Alkohol von 95 p.C. die rothfärbende Verunreinigung weggewaschen werden kann, während das Salz ungelöst bleibt.

Aus der Isophloretinsäure wird sich entweder das Substitutionsproduct $C_9H_9ClO_3$ oder die Nitroverbindung $C_9H_9(NO_2)O_3$ darstellen lassen, und durch geeignete Behandlung der einen oder der anderen Substanz wird es gelingen das Tyrosin $C_9H_9(NH_2)O_3$ künstlich darzustellen.

Ich bin noch mit den einschlägigen Versuchen beschäftigt.

LXI.

Beitrag zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente.

Von

Dr. Max Jaffe,

Assistenzarzt der medicinischen Klinik in Königsberg.

1) Der bekannten Farbenreaction, welche bei der Einwirkung unreiner Salpetersäure auf Gallenpigmente entsteht, entsprechen charakteristische Veränderungen des Spectrums. Sobald die Farbe der Lösung der blauen Modification sich nähert, erscheint ein breites dunkles Absorptionsband, welches zwischen den Linien C und D, etwas näher bei D beginnt und sich bis etwa zur Mitte des Raumes zwischen D und E erstreckt. Bei der Verdünnung löst sich dieses Band in zwei ziemlich verwaschene Streifen (α und β) auf, welche durch einen schmalen, nahe bei D befindlichen helleren Zwischenraum getrennt sind.

Diese Streifen bleiben, im weiteren Verlauf der Reaction allmählich an Intensität abnehmend, bis zum Eintritt der rothen Modification sichtbar. Fast gleichzeitig mit α und β, meist aber etwas später, tritt zwischen den Fraunhofer'schen Linien b und F, fast genau durch die letztere Linie be-

Digitized by Google

grenzt, ein *dritter* Streifen (γ) auf, der in dem Maasse, als jene erblassen, an Deutlichkeit zunimmt, gegen das Ende der Reaction seine grösste Intensität erlangt und bei fortgesetzter NO_5-Einwirkung ebenfalls verschwindet.

2) Städeler hat eine Methode angegeben, das bei der Gmelin'schen Reaction angeblich entstehende blaue Pigment isolirt darzustellen, und die Vermuthung ausgesprochen, dass dasselbe in Beziehung stehe zu dem Indigogehalt des Urins.

Da es mir nach der Städeler'schen Methode nie gelungen ist, Untersuchungsmaterial in hinreichender Menge zu gewinnen, so bediente ich mich eines anderen zur Fixirung jeder Farbe der Gmelin'schen Scala sehr geeigneten Verfahrens. Eine alkoholische Lösung von Biliverdin oder eine ammoniakalische mit Weingeist versetzte Bilirubinlösung wird mit concentrirter NO_5, der etwas rauchende NO_5 zugesetzt ist, vorsichtig unter zeitweiligem Abstumpfen des Säureüberschusses mittelst Ammoniak so lange behandelt, bis die Flüssigkeit beinahe blau erscheint oder wenigstens eine Probe davon die Absorptionsstreifen α und β deutlich erkennen lässt. Alsdann wird die Lösung mit Chloroform vermischt und mit destillirtem HO gefällt. Sämmtlicher Farbstoff geht auf diese Weise in die untere Chloroformschicht über, während die darüber stehende Flüssigkeit sofort klar und farblos sich abscheidet. Letztere wird schnell abgegossen, die Pigmentlösung mehrmals mit destillirtem Wasser gewaschen, von ausgeschiedenem Biliverdin abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne verdunstet und durch mehrmaliges Auflösen in Chloroform von geringen Spuren beigemischten grünen Pigments befreit. — Die so erhaltene Substanz ist, wenn man die letzte Spur anhaftender Säure entfernt hat, *nicht blau,* sondern *dunkelviolett* gefärbt; sie ist in HO unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform dagegen leicht löslich mit schön violetter Farbe, welche aber bei Zusatz der *geringsten Spur irgend einer Säure* in ein prachtvolles *Blau* übergeht. Auswaschen der Säure mit HO ruft die ursprüngliche Farbe wieder hervor, Zusatz von Alkalien verändert sie in Braun-Violett. Die *saure* Lösung erzeugt im Spectrum die beiden Streifen α und β, ausserdem auch mehr oder minder deutlich

Digitized by Google

den Streifen γ. — Der neutralen und alkalischen Lösung *fehlen* alle Absorptionsstreifen.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pigment zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, die in HO eingetragen unter Abscheidung grüner Flocken sich trübt. — Diese Flocken sind in Weingeist mit grüner Farbe löslich und geben mit NO_5 das *Farbenspiel* des *Gallenpigments* genau mit den oben beschriebenen Veränderungen des Spectrums. — Nach ihrer Entfernung aus der schwefelsauren Lösung erhält man ein im auffallenden Licht prachtvoll dunkelblaues, im durchfallenden violettes Filtrat, welches in seinem spectroskopischen Verhalten einer Indigolösung ausserordentlich ähnlich sieht, sich aber dadurch von dieser unterscheidet, dass beim Uebersättigen mit kohlensaurem Natron die Lösung eine bräunliche Farbe annimmt und durch reducirende Stoffe, wie Traubenzucker, beim Erwärmen nicht verändert wird. — Füge ich noch hinzu, dass das trockene Pigment bei vorsichtigem Erhitzen keine Spur gefärbter, krystallisirter Sublimationsproducte liefert, so wird von einer Verwandtschaft desselben mit Indigblau nicht die Rede sein können.

Wenn bei der Darstellung der Substanz, von der ich noch dahingestellt sein lasse, ob sie ein einfacher Körper oder ein Gemenge verschiedener Pigmente ist, — die Einwirkung der NO_5 etwas zu weit gegangen war, so sind die sauren Lösungen (auch die durch concentrirte SO_3 erhaltenen) nicht blau, sondern nur violett gefärbt und zeigen dem entsprechend, ausgenommen die schwefelsaure Lösung, mit grösster Deutlichkeit den Streifen γ. — In der schwefelsauren Lösung kann man durch Schütteln mit Aether, welcher sich dabei roth färbt, die *blaue* Farbe wiederherstellen.

Das dem Streifen γ entsprechende Pigment kann genau nach der oben beschriebenen Methode dargestellt werden, wenn man die Behandlung mit NO_5 bis zum völligen Verschwinden der Streifen α und β fortsetzt. Die so erhaltene, wahrscheinlich unreine Substanz bildet ein bräunlich-rothes Pulver, löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform mit schön rubinrother, bei der Verdünnung mit rothgelber Farbe, die sich bei Zusatz von Säuren oder Alkalien nicht verändert.

Digitized by Google

Den mehrfach genannten Spectralstreifen zeigt weder die neutrale, noch die alkalische, sondern nur die *saure* Lösung.

3) Wenn man menschliche oder Hundegalle oder deren alkoholischen Auszug mit verdünnter *Salzsäure* extrahirt, so erhält man ein roth, röthlich oder rothgelb gefärbtes Filtrat, welches bei passender Verdünnung einen der Lage nach mit dem Streifen γ vollkommen übereinstimmenden, aber weit dunkleren und schärfer begrenzten Absorptionsstreifen erkennen lässt. Macht man die Lösung durch Natronlauge alkalisch, so verwandelt sich die Farbe in ein helles *Gelb;* — der Streifen, für den der Einfachheit wegen die Bezeichnung γ beibehalten werden mag, verschwindet und es erscheint dafür, meist erst nach einigen Minuten ein neuer schmalerer Streifen (δ), welcher ebenfalls zwischen b und F, aber der Linie b weit näher liegt als jener. Bei sehr geringer Alkalescenz finden sich manchmal beide Streifen neben einander; es genügt dann eine Spur Säure oder Alkali, um den einen oder den anderen zu unterdrücken. Wenn man statt Natronlauge Ammoniak anwendet, so tritt zwar ein ähnlicher Farbenwechsel ein, aber der Streifen δ findet sich nur sehr schwach angedeutet und nur in dicker Flüssigkeitsschicht deutlich erkennbar. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wird die rothe Farbe und das spectroskopische Verhalten des ursprünglichen Filtrats wiederhergestellt. Dem letzteren kann man durch Schütteln mit Chloroform einen Theil des Pigments entziehen, welches dann beim Verdunsten des Chloroforms als ein rother Rückstand zurückbleibt, der sich in Wasser, Alkohol und Chloroform ziemlich leicht löst, aus der wässerigen Lösung durch neutrales und basisches Bleiacetat sowie durch Chlorcalcium gefällt und aus den Niederschlägen durch verdünnte Säuren unverändert wieder erhalten werden kann.

Die Chloroformlösung weicht in Bezug auf ihr optisches Verhalten etwas von der wässerigen und der alkoholischen ab, — indem ihr Absorptionsstreif (γ) eine geringe Verschiebung, etwa um 1—2 Scalentheilstriche nach b hin zeigt.

4) Das eben beschriebene, durch verdünnte Salzsäure aus der Galle darstellbare Pigment gleicht in den bisher ermittelten Eigenschaften dem *normalen Harnpigmente*, oder

Digitized by Google

richtiger vielleicht, einem der Farbstoffe des normalen Harns so vollkommen, dass ich die Identität der beiden Körper für wahrscheinlich halte. — Schon ohne jede weitere Behandlung zeigt menschlicher Urin in den meisten Fällen, wenn man ihn in hinreichend dicker Schicht untersucht (3 – 6 Cm.) und den Spalt des Spectralapparats durch helles Gaslicht intensiv beleuchtet, an der Grenze zwischen Grün und Blau im Spectrum einen Streifen, der sich allerdings aus der ziemlich dunkeln Umgebung nicht sehr scharf heraushebt. — Weit deutlicher kommt er zur Anschauung, und man überzeugt sich dann von der Uebereinstimmung seiner Lage mit γ, wenn man eine grössere Portion des Urins mit Bleiessig fällt, den Niederschlag mit verdünnter Schwefel- oder Oxalsäure zerlegt und das rothgelbe Filtrat zur Untersuchung benutzt. — In diesem Filtrat erzeugt Natronlauge denselben Farbenwechsel (wenn auch die Farbe offenbar wegen des Vorhandenseins anderer gefärbter Producte nicht ganz so hell wird); im Spectrum denselben, freilich nur schwach ausgebildeten Streifen δ, und die durch Schütteln mit Chloroform erhaltene Lösung zeigt dieselbe charakteristische Verschiebung ihrer Absorptionsstreifen, wie es für das sub 3 beschriebene Pigment angegeben wurde. Das identische Verhalten der beiden Körper gegen Lösungs- und Fällungsmittel braucht kaum hervorgehoben zu werden.

Während alle die genannten Charaktere in dem ziemlich blassen Urin gesunder Menschen wenn auch sicher zu constatiren, so doch nur mit einiger Aufmerksamkeit wahrzunehmen sind, gelingen sämmtliche Reactionen in eclatantester Weise an den concentrirteren Urinen. Am besten eignet sich zur Prüfung meiner Angaben der hochrothe Urin Fiebender, der sogenannte Stauungsurin, der zu diesem Zwecke direct in einem Reagensgläschen untersucht werden kann.

Die spectroskopischen Merkmale des Harnpigments werden weder durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren (selbst NO_5 nicht ausgenommen, wenn sie nicht zu lange einwirkt) noch mit verdünnten Alkalien aufgehoben; ich fand sie unverändert wieder an einem Urin, der Wochen lang gestanden, vollständig verschimmelt, aber noch nicht in Fäulniss über-

Digitized by Google

gegangen war — ein Beweis, dass der Harnfarbstoff kein so leicht zerstörbarer Körper ist, wie man ihn sich gewöhnlich vorstellt.

LXII.

Ueber die Constitution der Glyoxylsäure.

Die Säure, welche Perkin und Duppa beim Zersetzen des bromglykolsauren Silberoxyds erhielten und für Glyoxylsäure ansprachen (dies. Journ. **79**, 114), wurde später von Debus allerdings für damit identisch erklärt, aber mit einer anderen Formel belegt (dies. Journ. **97**, 440), nämlich mit derjenigen, welche Debus von Anfang an für diese Säure angenommen hat, $C_4H_2O_6$.

Die Vff. haben diesen Gegenstand von Neuem der Untersuchung unterzogen, indem sie nicht von ihrer früheren Ansicht abzugehen vermochten, dass die Säure aus $C_4H_4O_8$ bestehe, und das Resultat dieser neuen Experimente bestätigt die frühere Annahme, giebt auch zugleich Aufklärung über den Grund der Differenz (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 197. Mai 1868).

Zunächst bemühten sich die Vff. die so schwierig rein darzustellende Bibromessigsäure zu erhalten, was sie durch Eintröpfeln von Alkohol in die auf 150° C. erhitzte rohe Säure, Zersetzung des überdestillirten Aethers mit hinreichendem wässerigen Ammoniak und Umkrystallisiren des Bibromacetamids erreichten. Hierbei bleibt Monobromacetamid in Lösung. Das Bibromacetamid wurde mit viel Wasser und Kalilauge bei niedriger Temperatur (mit Eiswasser umgeben) geschüttelt, die Lösung vom unzersetzten Amid abfiltrirt und nach vorgängiger Neutralisirung mit Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt. Das gewaschene bibromessigsaure Silber erhitzte man mit hinreichendem Wasser bis auf 100° C. und kochte bis kein Bromsilber sich mehr abschied und erhielt so in Lösung Bromglykolsäure. Diese wurde in ihr Kalisalz verwandelt, welches man nachher mit Silbernitrat fällte und das ausgewaschene Silbersalz lieferte beim Kochen mit Was-

Digitized by Google

ser die Säure $C_4H_4O_8$. Um die Identität derselben mit Glyoxylsäure festzustellen, wurde letztere nach Debus aus Alkohol bereitet und deren Kalk- und Silbersalze dargestellt, beide stimmten mit denen der obigen Säure überein bis auf die leichte Schwärzung des Silbersalzes, welche Debus' Säure am Lichte erlitt. Eine weitere charakteristische Reaction entdeckten die Vff. an dem Verhalten des Anilinsalzes, welches beim Kochen in Wasser einen hell orangefarbenen Niederschlag giebt; beide Säuren geben diese Reaction.

Die Analysen des Silbersalzes gaben die Formel $C_4H_3AgO_8$.

	Ber.	Gef.						Mittel
C	12,06	11,96	11,90	12,32	11,73	—	—	11,97
H	1,51	1,73	1,75	2,18	1,78	—	—	1,86
Ag	54,27	54,31	—	—	—	54,38	54,15	54,28
O	32,16	—	—	—	—	—	—	31,89

Folgende Thatsachen geben die Unterlage für die Constitution der Glyoxylsäure.

Bekanntlich liefert chloressigsaures Kali beim Erhitzen nichts als Chlorkalium und Glykolsäureanhydrid (Glykolid), $C_4H_2ClKO_4 = KCl + C_4H_2O_4$ (Kekulé. Debus). Aehnlich verhält sich bibromessigsaures Silber, wenn es mit trocknem Aether in zugeschmolzenem Rohr erhitzt wird. Es bildet sich dabei, ohne dass der Aether irgend etwas löst, noch sauer reagirt, ein gelbes Pulver, welches aus Bromsilber und Bromglykolid besteht. In Wasser ist es unlöslich, durch Kalihydrat geht es kalt in bromglykolsaures Kali und gekocht in Bromkalium, oxalsaures und glykolsaures Kali über. Diess sind aber die Eigenschaften der Glyoxylsäure. Wenn aber bibromessigsaures Silber zunächst ein Anhydrid liefert, so wird es das bromglykolsaure Silber auch thun, d. h. es zerfällt $C_4H_2BrAgO_6$ in AgBr und $C_4H_2O_6$. Diese letztere Formel ist also die des Glyoxylsäureanhydrids. In der That bestätigt das Experiment diese Vermuthung. Denn das bromglykolsaure Silber lieferte, wie oben das Bibromacetat, ein gelbes in Aether und Wasser unlösliches Pulver, welches mit Barythydrat gekocht Oxalat und Glykolat gab. Also entstand die wirkliche Glyoxylsäure erst in Folge der Hydratation

Digitized by Google

jenes gelben Pulvers, welches Bromsilber und Glyoxylsäureanhydrid enthielt.

Enthielte nach Debus das gelbe Pulver wirkliche Glyoxylsäure von der Zusammensetzung $C_4H_2O_6$, so musste diese mit Alkohol Glyoxyläther und Wasser liefern, $C_4H_2O_6 + C_4H_6O_2 = C_4H(C_4H_5)O_6 + H_2$ und da nach Berthelot die Anwesenheit des Wassers nie eine völlige Aetherification gestattet, so hätte die Flüssigkeit sauer reagiren müssen. Als trocknes bromglykolsaures Silber einige Stunden mit wasserfreiem Alkohol im Wasserbad erhitzt war, besass der von einem gelben Pulver abfiltrirte Alkohol keine saure Reaction und hinterliess beim Verdunsten im Vacuo ein dickes neutrales Liquidum, das sich in Wasser löste und sofort sauer reagirte. Es war diess augenscheinlich glyoxylsaurer Aether, womit auch die Reaction gegen Kalkwasser übereinstimmte und dieser entstand nach der Gleichung $C_4H_2O_6 + C_4H_6O_2 = C_4H_3(C_4H_5)O_8$, analog der sonstigen Aetherification der Anhydride.

Ferner versuchte man in bekannter Weise HO_2 durch Cl oder Br zu ersetzen, indem glyoxylsaurer Kalk mit Phosphorbromid destillirt wurde. Man erhielt neben Oxybromid des Phosphors eine andere Substanz, die durch Alkohol und nachherigen Wasserzusatz in ein schweres Oel mit den bekannten Eigenschaften des bibromessigsauren Aethers überging. Dieser seinerseits wurde mit Ammoniak in Bibromacetamid und dieses durch Natriumamalgam in essigsaures Natron umgewandelt. So zeigte es sich also, dass die neben Phosphoroxybromid übergegangene Substanz Bibromacetylbromid war.

Alle diese Thatsachen beweisen nicht nur den Zusammenhang der Glyoxylsäure mit der Essigsäure, sondern auch ihre Bildung aus ihrem Anhydrid und die Richtigkeit ihrer Formel $C_4H_4O_8 = \begin{cases} \text{C} \begin{cases} \text{H} \\ \text{H}\Theta \\ \text{H}\Theta \end{cases} \\ \text{C}\Theta\text{H}\Theta \end{cases}$. Ihre Entstehung aus dem bromglykolsauren Silber, wenn sie direct stattfindet, kann also nur unter Mitwirkung von Wasser eintreten.

Durch einen weiteren Versuch constatirten die Vff., dass

Digitized by Google

auch andere bromglykolsaure Metallsalze sich in Bromid und das Anhydrid zersetzen. So z. B. das trockne bis 130° C. erhitzte Natronsalz. Beim Behandeln mit kaltem Wasser ging NaBr in Lösung und es hinterblieb ein weisses Pulver, welches in siedendem Wasser eine saure Lösung mit allen Eigenschaften der Glyoxylsäure gab.

LXIII.

Ueber einige neue Derivate des Thiosinnamins.

Von

Dr. Richard. L. Maly in Olmütz.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Apr. 1868.)

II. Abhandlung.

Einwirkung von Jod auf Thiosinnamin: Thiosinnamindijodür.

In meiner ersten Abhandlung*) habe ich gezeigt, dass das Thiosinnamin sich zu einem Molekül Brom addirt, und einen salmiakartigen Körper erzeugt, worin die zwei Atome Brom des eingetretenen Moleküls eine verschiedenartige Stellung einnehmen, indem nur das eine davon ohne Zerstörung der ganzen Gruppe auf Chlorsilber einwirkt, das andere nicht.

Ganz analog dem Brom wirkt das Jod. Eine alkoholische Lösung des Thiosinnamins wurde mit Jodlösung versetzt, so lange noch Entfärbung eintrat. Anfangs zeigt sich diese rasch, später nach einigen Minuten. Die eingedampfte Flüssigkeit gab eine reiche Krystallisation eines Körpers, der durch Waschen mit Aether von einer Spur freien Jods getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Dieser Körper ist, wie schon nach dem Studium der Bromverbindung zu erwarten war, ein Additionsproduct von Thiosinnamin und zwei Atomen Jod, das *Thiosinnamindijodür:*

$$\mathrm{C_4H_8N_2SJ_2} \text{ oder } \left.\begin{matrix} \mathrm{H_2} \\ \mathrm{CS} \end{matrix}\right\}\mathrm{N} \left.\begin{matrix} \mathrm{C_3H_5.H} \\ \mathrm{J} \end{matrix}\right\}\mathrm{N.J.}$$

*) Dies. Journ. **100**, 321.

Digitized by Google

Analyse.

0,606 Grm. schön krystallisirter Substanz gaben 0,7542 Grm. Jodsilber und 0,0080 Grm. metallisches Silber. Daher für das gesammte Jod in 100 Th.:

Gef.	Für $C_4H_8N_2SJ_2$ ber.
68,77 p.C.	68,65 p.C.

Das Thiosinnamindijodür bildet spröde, glänzende, fast farblose Krystallgruppen von hohem Eigengewicht. Es schmilzt nicht unverändert wie das Dibromür, sondern giebt auch bei vorsichtig eingeleiteter Schmelzung eine dunkelbraune Flüssigkeit von der Farbe einer sehr concentrirten Jodlösung. Stärker erhitzt entweichen reichlich violette Dämpfe, später nach Allylverbindungen riechende Körper und es hinterbleibt etwas leicht verbrennliche aschefreie Kohle.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol, und krystallisirt namentlich gut aus letzterem. In Aether löst sie sich nicht. Das Schmelzen beginnt bei 90°, aber dabei tritt auch schon die erwähnte Zersetzung ein; die vollständige Verflüssigung zeigt sich erst bei höherer Temperatur.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entwickelt sich ein nebelbildendes Gas (Jodwasserstoff) und die Flüssigkeit färbt sich violett. Concentrirte Salpetersäure wirkt kräftig ein und scheidet Jod als schwarzes Pulver ab.

Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Jodsilber, der nach einigem Stehen so gut wie alles Jod der Verbindung enthält; frisch gefälltes Chlorsilber wird unter der wässerigen Lösung des Thiosinnamindijodürs gelb, wobei genau die Hälfte (1 Atom) Jod austritt und durch Chlor ersetzt wird.

Thiosinnaminjodochlorür, $C_4H_8N_2SJCl = \begin{matrix} H_2 \\ CS \\ C_3H_5.H \\ J \end{matrix} \Big\} N \\ N.Cl.$

Das Dijodür wurde in Wasser gelöst, mit frisch gefälltem Chlorsilber digerirt und nach 24stündigem Stehen das vom Jodsilber und noch unverändertem Chlorsilber getrennte Filtrat eingedampft. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystalli-

Digitized by Google

sirt, gab aus kleinen farblosen Krystallen bestehende Krystallgruppen.

Der Körper entspricht dem früher (l. c.) von mir beschriebenen Thiosinnaminbromochlorür, ist in Wasser und Alkohol löslich, schmilzt zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen ähnlich wie das Dijodür.

Thiosinnaminjodocyanür-Cyansilber. Digerirt man wässeriges Thiosinnamindijodür mit Cyansilber, so färbt sich dieses gelb und das klare Filtrat scheidet beim Abdunsten ein weissgelbes schweres Pulver aus, das ausser den Elementen des Thiosinnamins auch Jod und Silber enthält. Einmal ausgeschieden, löst es sich weder in Wasser noch in Alkohol, Aether oder Ammoniak.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst, wobei sich etwas Joddampf entwickelt. Trocken erhitzt, bläht es sich auf und wächst schlangenartig zu einer voluminösen dunklen Masse in die Höhe, ähnlich wie die Quecksilberrhodanverbindungen.

Der Körper ist wahrscheinlich ein Doppelcyanid von Thiosinnaminjodocyanür mit dem überschüssig zugesetzten Cyansilber. Sein Gehalt an Silber stimmt damit annähernd überein.

Die decidirte Verwandtschaft des Thiosinnamins zu Körpern vom Wasserstofftyp wurde noch geprüft durch das Verhalten zu einigen Jodüren (und Chloriden) der Alkoholradicale.

Thiosinnaminjodäthyl, $C_6H_{13}N_2SJ = \left.\begin{matrix} H_2 \\ CS \\ C_3H_5 . H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ \\ N . J. \end{matrix}$

Eine wässerige Lösung von Thiosinnamin löst bei längerem Stehen etwas Jodäthyl auf. Zur Darstellung werden je ein Molekül Thiosinnamin und Jodäthyl in Alkohol gelöst und die gemischte Lösung zum Abdunsten hingestellt. Nachdem die Flüssigkeit schon sehr concentrirt geworden ist und die Consistenz eines dünnen Syrups hat, schiessen grosse, farblose wasserhelle isolirte gut ausgebildete Krystalle an, die man durch Fliesspapier von der Mutterlauge befreit. Letztere

Digitized by Google

verwandelt sich bei weiterem Stehen bis auf den letzten Tropfen in gleiche Krystalle*).

Das Thiosinnaminjodäthyl löst sich fast in jedem Verhältnisse in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 72° C. zu einer wasserhellen Flüssigkeit, giebt bei weiterem Erhitzen allylartig riechende Zersetzungsproducte und leicht verbrennliche Kohle.

Die wässerige Lösung erzeugt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, und die Flüssigkeit ist nun jodfrei. Der Körper verhält sich demnach als ein Salmiak, gerade wie das jodwasserstoffsaure Thiosinnamin oder das Dibromür etc. Die Reaction mit Silbernitrat wurde auch zur Analyse benutzt.

Analyse.

0,492 Grm. loser Krystalle gaben in wässeriger Lösung mit Silbernitrat einen 0,424 Grm. wiegenden Niederschlag von Jodsilber.

Gef.	Ber. für $C_6H_{13}N_2SJ$
46,65 p.C. Jod**);	46,68 p.C. Jod.

Thiosinnaminjodamyl, $C_4H_8N_2S \cdot C_5H_{11}J$.

Wurde analog dem vorigen Körper dargestellt, indem gleiche Moleküle Thiosinnamin und Jodamyl in alkoholischer Lösung gemischt wurden. Die Lösung verhielt sich wie die entsprechende Aethylverbindung, gab aber viel schwieriger, erst nachdem sie zu einem dicken Syrup geworden war, in langsamer Bildung grosse farblose, aber zerfliessliche Krystalle.

Chlorbenzoyl und Thiosinnamin scheinen sich zu verbinden; es konnte jedoch nichts Krystallisirtes erhalten werden. Chloräthylen verbindet sich nicht mit Thiosinnamin.

---

*) Während des Zusammenschreibens meiner Arbeit sehe ich, dass dieser Körper unter dem Namen Thiosinnaminäthylammoniumjodid (also mit wesentlich derselben Auffassung) schon von C. Weltzien in einer eigenen nur diesen Körper betreffenden Abhandlung (Ann. d. Chem. 94, 103) beschrieben wurde. Weltzien's Krystalle waren durch Abdampfen erhalten und stellten eine „weisse federartige dem Salmiak ähnliche, an der Luft unter Jodausscheidung bald gelb werdende Krystallisation" dar, waren also jedenfalls viel unvollkommener entwickelt.

**) Weltzien (l. c.) fand 46,55 p.C. Jod.

Digitized by Google

Einwirkung von Cyan auf Thiosinnamin: Thiosinnamindicyanür.

Cyan aus Cyanquecksilber, bei späteren Versuchen aus einem trockenen Gemenge von gelbem Blutlaugensalz und Sublimat entwickelt, wurde in eine alkoholische Thiosinnaminlösung geleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei nur wenig und färbt sich langsam röthlich bis braun. Riecht sie schon sehr stark nach Cyan, so wird sie im verschlossenen Kolben bei Seite gestellt. Es scheidet sich dann langsam eine grüngelbe, bisweilen durch ein secundäres Nebenproduct braun gefärbte krystallinische Substanz ab, die sich etwa 24 Stunden lang vermehrt.

Man filtrirt den ganzen Krystallbrei ab, reinigt ihn durch Waschen mit warmem und öfteres Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Der Verlust ist dabei nicht gross, da die Substanz sich in kaltem Alkohol nur wenig löst. Die letzte Krystallisation bringt man auf ein Filter und lässt abtropfen.

So gereinigt stellt das Product der Einwirkung von Cyan auf Thiosinnamin ein lockeres leichtes Haufwerk glänzender Blättchen dar, von goldgelber Farbe mit einem Stich ins Bronzefarbige. Sie sind nicht gross genug, um mit unbewaffnetem Auge einzeln gesehen zu werden; bei mässiger Vergrösserung unter dem Mikroskope zeigen sich lauter gleichgebildete, längliche hellgelbe Tafeln, die an beiden Enden durch je zwei Flächen abgestutzt sind.

Analyse.

I. 0,420 Grm. bei 95° C. getrockneter Substanz gaben mit vorgelegtem Kupfer und eingeschaltetem Rohr mit Bleisuperoxyd verbrannt 0,6550 Grm. Kohlensäure und 0,1844 Grm. Wasser.

II. 0,2122 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk geglüht, eine 0,495 Grm. Platin hinterlassende Menge Platinsalmiak.

Diese Zahlen, auf Procente berechnet, geben:

	1.	2.
Kohlenstoff . . .	42,52	—
Wasserstoff . . .	4,87	—
Stickstoff	—	33,01

Digitized by Google

während ein Körper von der Formel $C_6H_8N_4S$ verlangt:

C_6 . . .	42,85
H_8 . . .	4,76
N_2 . . .	33,33

Es enthält aber $C_6H_8N_4S$ die Elemente von Thiosinnamin und 1 Mol. Cyan:

$$C_6H_8N_4S = C_4H_8N_2S \,.\, 2CN$$

und die Substanz ist daher als *Thiosinnamindicyanür* anzusprechen. Das freie Cyan giebt wie Jod oder Brom ein einfaches Additionsproduct.

Das Thiosinnamindicyanür hat folgende Eigenschaften: In kochendem Alkohol ist es ziemlich löslich und scheidet sich zum grössten Theil beim Erkalten in Form der beschriebenen Blättchen ab. Von Wasser wird es nicht aufgenommen, sehr wenig von Benzol oder Aether. Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und wirkt nicht auf Lakmus; mit Silberoxyd digerirt bildet sie kein Cyansilber.

Ueber Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknet verliert die Substanz nichts bei 100° C., stärker erhitzt schmilzt sie, zersetzt sich aber dabei zugleich unter Schwarzfärbung, Ausstossung allylartig riechender Dämpfe und Abscheidung von schwerverbrennlicher aschefreier Kohle.

In Aetzkali tritt leicht Lösung ein und beim Erwärmen Ammoniakentwickelung, unter Bildung einer kaum gelblichen aber schön hellgrün fluorescirenden Lösung.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Thiosinnamindicyanür:

Oxalylthiosinnamin = Oxalylsulfocarbonylallylharnstoff.

Das Dicyanür löst sich in verdünnter Schwefelsäure namentlich beim Erwärmen leicht auf und aus der scheinbar nicht veränderten lichtgelben Flüssigkeit schiessen beim Erkalten lange, dünne, zu grossen Gruppen oder Büscheln vereinigte citronengelbe Nadeln an. Ist die Lösung einigermaassen concentrirt, so erstarrt sie beim Abkühlen ganz zu einem Brei solcher unregelmässig gelagerter Nadeln. Die Mutterlauge enthält ausser weiteren Mengen dieses Körpers, der beim Abdampfen noch auskrystallisirt, viel Ammoniumsulfat.

Digitized by Google

Die citronengelben Nadeln lassen sich aus warmem Wasser leicht weiter umkrystallisiren und dadurch von Spuren anhängenden Ammoniumsulfats befreien. Bei langsamem Abkühlen und grösserer Substanzmenge entstehen prachtvolle Krystallisationen. Aus Alkohol krystallisirt giebt der Körper glänzende citronengelbe Tafeln.

Analyse.

Die Substanz ist schwefel- und stickstoffhaltig.

I. 0,3010 Grm., zweimal aus Wasser, einmal aus Alkohol umkrystallisirt gaben 0,4650 Grm. Kohlensäure und 0,0980 Grm. Wasser.

II. 0,2927 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk verbrannt, eine 0,335 Grm. Platin hinterlassende Menge Platinsalmiak *).

Diesen Resultaten entsprechen folgende Procentzahlen:

	1.	2.
Kohlenstoff . .	42,13	—
Wasserstoff . .	3,61	—
Stickstoff . . .	—	16,15

welche mit der Berechnung für einen Körper von der Formel $C_6H_6N_2SO_2$ übereinstimmen:

Kohlenstoff . . .	42,35 p.C.
Wasserstoff . . .	3,53 „
Stickstoff . . .	16,46 „

Da, wie erwähnt, neben diesem Körper noch Ammoniak aus dem Dicyanid austritt, das sich als Sulfat in der Mutterlauge vorfand, so verläuft die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure in folgender glatten Reaction:

$$C_6H_8N_4S + SH_2O_4 + 2H_2O = C_6H_6N_2SO_2 + S(NH_4)_2O_4.$$

Die meisten bekannten Reactionen der organischen Cyanide, bei denen unter Wechselwirkung der Elemente des Wassers Ammoniak sich abspaltet, geben zur Bildung von Säuren Veranlassung, in die so vielmal Carbonyl eingetreten ist, als Cyanatome im Cyanid waren. Auch obiger Körper

*) Die Krystallisationen aus Wasser sind viel schöner, aber die aus Alkohol sind reiner. Bei Substanz, die nur aus Wasser krystallisirt war, wurde der Kohlenstoff im Mittel von zwei Verbrennungen um 0,5 p.C. zu klein gefunden, der Wasserstoff aber gleich; zu 3,64 und 3,58 p.C.

Digitized by Google

enthält, wenn man vom Zwischenproduct dem Dicyanür absieht, um die Elemente von 2CO mehr und H_2 weniger als das Thiosinnamin aber diese 2CO sind nicht als solche in den neuen Körper getreten, sondern unter Condensation zu Oxalyl, C_2O_2, wie diess aus den im Folgenden beschriebenen Zersetzungen zweifellos hervorgeht. Ich anticipire für den Körper vorläufig nur den ihm zukommenden Namen: *Oxalylthiosinnamin.*

Eigenschaften. Das Oxalylthiosinnamin löst sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Unter Wasser erhitzt, schmilzt es meist früher zu öligen Tropfen, die aufgerührt zerstäuben und sich dann bald lösen. Trocken im Glasröhrchen schmilzt es zwischen 89 und 90° C. zu einer hellgelben klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen sogleich zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Stärker erhitzt, sublimirt die grösste Menge unverändert und es bleibt nur eine Spur kohligen Rückstands. Am Platinblech rasch erhitzt giebt es mit Flamme verbrennende Zersetzungsproducte und lässt wenig leichter Kohle.

Unter dem Mikroskop scheinen die oft zolllangen, aber dünnen Nadeln ziemlich platt zu sein, enden meist in eine lange, langsam sich verjüngende Spitze; bisweilen erscheint das Ende gespalten.

Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer, wird von Chlorbaryum nicht im mindesten getrübt und giebt Niederschläge mit Silbersalz, Bleizuckerlösung, Baryumhydroxyd und anderen, aber diese Fällungen verändern sich sofort schon unter der Flüssigkeit oder sind schon von vornherein Zersetzungsproducte (s. unten).

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, wird die gelbe Lösung des Oxalylthiosinnamins farblos und giebt intensive Schwefelsäurereaction; mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entfärbt sie sich ebenfalls und entwickelt langsam Schwefelwasserstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit orangerother Farbe; Kalilauge bringt keine sichtliche Veränderung hervor.

Digitized by Google

Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Oxalylthiosinnamin.

Es wurde erwähnt, dass das Oxalylthiosinnamin stark sauer reagirt und im ersten Momente Niederschläge mit verschiedenen Metallsalzen giebt, die vielleicht Metallabkömmlinge des Oxalylthiosinnamins sind. Jedenfalls sind sie ausserordentlich unbeständig. Barytwasser giebt auch einen Niederschlag und dieser ist schon vom ersten Momente an das Zersetzungsproduct einer Reaction, die besonders schön und glatt abläuft.

Eine warme wässerige Lösung einer grösseren Menge von Oxalylthiosinnamin wurde mit Baryumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Es bildete sich ein reichlicher, vollkommen weisser, erst flockiger, aber bald sich absetzender Niederschlag, der mit luftfreiem Wasser gewaschen, abgepresst und getrocknet wurde.

Er hatte dann folgende Eigenschaften. In einem Proberohr mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, entwickelt sich ein Gas, das mit blauer Flamme brannte; am Platinblech zum Glühen erhitzt, lief wie eine graue Wolke nur eine Spur einer Kohlung durch die Substanz, die dann mit verdünnten Säuren Kohlensäure entwickelte. Es sind diess für ein Oxalat unverkennbare Eigenschaften. Die Analyse bestätigte, dass der Körper reines Baryumoxalat war.

Analyse.

0,4185 Grm. Substanz gaben 0,3450 Grm. Baryumcarbonat.

Daher in 100 Th.:	Baryumoxalat verlangt:
56,8 p.C. Ba	56,4 p.C. Ba

Die vom Baryumoxalat abfiltrirte farblose Flüssigkeit wurde, nachdem durch Kohlensäure das noch vorhandene Baryumhydroxyd ausgefällt worden war, im Wasserbade verdunstet: der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach einigen Stunden hatte man grosse farblose, bis auf den letzten Tropfen sich bildende Prismen, die schon durch das blosse Ansehen als Thiosinnamin, welches der Verfasser so oft unter den Händen hatte, erkannt wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 67—68° C. und die wieder erstarrte Substanz nahm das charakteristische emailartige Ansehen an.

Digitized by Google

Demnach zerlegt sich das Oxalylthiosinnamin unter dem Einflusse von Barytwasser:

$$\underbrace{C_6H_6N_2SO_2}_{\text{Thiosinnamin}} + BaH_2O_2 = \underbrace{C_4H_6N_2S}_{\text{Thiosinnamin}} + \underbrace{BaC_2O_4}_{\text{Baryumoxalat}}$$

und die Reaction besteht in dem Herausholen der aus $(CN)_2$ durch die Wasserelemente gebildeten Gruppe C_2O_2, was in der typisch geschriebenen Gleichung leicht ersichtlich wird:

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ CS \\ C_3H_5.H \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} Ba \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} H_3 \\ CS \\ C_3H_5.H \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} Ba \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Einwirkung von Silbernitrat auf Oxalylthiosinnamin.

Versetzt man die wässerige Lösung von Oxalylthiosinnamin mit Silbernitrat, so erhält man einen eigelben voluminösen Niederschlag, der aber schon selbst bei gewöhnlicher Temperatur und unter der Flüssigkeit nach sehr kurzer Zeit missfarbig, braun und endlich nach längerem Stehen oder Erwärmen schwarz wird und nun aus Schwefelsilber besteht.

Der Oxalylsulfocarbonylallylharnstoff

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ CS \\ C_3H_5.H \end{matrix}\right\} N_2$$

geht dabei über in Oxalylcarbonylallylharnstoff:

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ CO \\ C_3H_5.H \end{matrix}\right\} N_2.$$

Hat man die Entschwefelung unter Erwärmung vorgenommen und vom Schwefelsilber abfiltrirt, so scheiden sich aus der nun farblosen Lösung eine Zeit lang aus sehr feinen weissen seideglänzenden Nädelchen bestehende kleine Krystallgruppen aus, die sich aus warmem Wasser umkrystallisiren lassen und ein Silberderivat des entschwefelten Oxalylthiosinnamins darstellen.

Analyse.

0,1860 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0765 Grm. Silber oder 41,13 p.C.

Digitized by Google

Oxalylallylharnstoffsilber, $\mathrm{C_2O_2 . CO . C_3H_5 . Ag)N_2}$, verlangt 41,37 p.C. Silber.

Man sieht in den beiden Körpern, dem Oxalylthiosinnamin und dem Oxalylallylharnstoff hat das noch eine typische Wasserstoffatom in Folge der Nähe so negativer Radicale ($\mathrm{C_2O_2}$ und CS respective CO) das Bestreben, sich gegen Metall auszutauschen; während jedoch innerhalb des geschwefelten Körpers bald der Schwefel die Affinität zum Metall erringt, ist die Silberverbindung des (schwefelfreien) Oxalylallylharnstoffs beträchtlich beständiger.

Aber auch dieser Körper erleidet ziemlich leicht eine weitere Spaltung, die ganz der vom Baryumhydroxyd erzeugten entsprechend abläuft. Hat man nämlich einen grossen Ueberschuss von Silbernitrat zum Oxalylthiosinnamin gesetzt und gekocht, so scheidet sich aus der vom Schwefelsilber filtrirten Flüssigkeit ein weisser, schwerer pulveriger Niederschlag, dessen Menge sich langsam vermehrt. Dieser Körper ist ein Silbersalz, das beim Erhitzen verpufft, mit Schwefelsäure erhitzt Kohlenoxyd entwickelt, kurz alle Eigenschaften des Silberoxalats zeigt.

Die von ihm getrennte Flüssigkeit muss nothwendig die dem Thiosinnamin entsprechende, aber schwefelfreie Substanz, d. i. *Allylharnstoff*, enthalten:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2O_2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{C_3H_5 . H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2} + \mathrm{Ag_2O} + \mathrm{H_2O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{CO}\\ \mathrm{C_3H_5 . H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2} + \mathrm{C_2Ag_2O_4}.$$

Als das Filtrat vom Silberoxalat langsam verdunstet wurde, schieden sich bald farblose Prismen ab, die von der silberhaltigen Mutterlauge abgepresst und aus warmem Wasser umkrystallisirt wurden. Sie waren auch in Alkohol löslich und ihr Schmelzpunkt lag bei 141° C. Hofman und Cahours, die Entdecker des Allylharnstoffs (mir liegt nur der Auszug der Abhandlung in Gmelin, Suppl., I. Abtheil., p. 564 vor) scheinen den Schmelzpunkt nicht angegeben zu haben.

Durch diese Zerlegungen mit Baryumhydroxyd und Silbernitrat ist die Natur des Oxalylthiosinnamins (= Oxalylsulfocarbonylallylharnstoff) festgestellt. Die Einlagerung des

Digitized by Google

Oxalyls in das Thiosinnamin durch die Condensation des Kohlenstoffs der beiden Cyan-Atome ist nicht ohne Interesse; man kennt zwar die Bildung von Oxalsäure neben mehrfachen anderen Producten in wässeriger Blausäure, aber ein wohlverfolgter synthetischer Aufbau ist in dieser Art meines Wissens nur einmal in der Literatur angegeben.

Es betrifft die Einwirkung von Säuren auf das Cyananilin, welche Hofmann*) studirt hat. Cyananilin, $C_6H_7N.CN$, giebt mit warmer Salzsäure unter Austritt von Salmiak (oder salzsaurem Anilin) die Anilide des Oxalyls. Die Gleichung:

$$2\underbrace{\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.CN\Big)}_{\text{Cyananilin}} + 2H_2O + 2HCl = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Oxanilid}} + 2NH_4Cl$$

entspricht in ihren Austauschwerthen vollkommen der oben für die Bildung des Oxalylthiosinnamins gefundenen, wenn man statt 2HCl einmal Schwefelsäure nimmt.

Es lässt sich natürlich auch das Oxalylthiosinnamin eben so gut als ein Oxamid und zwar als *Sulfocarbonylallyloxamid* ansprechen; da jedoch, wie die beiden Zerlegungen lehrten, das Oxalyl dem Sulfocarbonyl (respective Carbonyl) gegenüber das minder stabile Radical ist, so scheint die Bezeichnung des Körpers als zusammengesetzter *Harnstoff* die zusagendere.

Man kann auch noch die Radicale Phenyl und Toluyl einführen und erhält entsprechende und hübsch gebildete Körper; mit ihrer Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

LXIV.

Ueber das Spectrum der Bessemer-Flamme.

Angeregt durch die Mittheilungen Lielegg's über diesen Gegenstand giebt Watts (Phil. Mag. [4] **34**, No. 232, p. 437) einige Notizen über gleichartige Versuche, die er in Anschluss

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **66** und **78**.

Digitized by Google

an die von Roscoe auf dem Eisenwerk von J. Brown & Co. in Sheffield angestellten, seinerseits auf dem Werk zu Crewe und nachher in Glasgow weiter fortgesetzt hatte.

Roscoe beobachtete in dem überaus leuchtenden Spectrum beim Bessemerprocess ganz unzweideutig die Natron-, Kali- und Lithionlinien, begleitet von einer grossen Anzahl heller und schwarzer Linien, später setzte er unter diesen die Anwesenheit der Linien von Kohlenstoff, Eisen, Wasserstoff und Stickstoff fest. Der praktische Werth dieser Beobachtungen gipfelte darin, dass man den Punkt der Entkohlung des Eisens besser mit dem Spectroskop genau feststellen konnte, als aus dem Ansehen der Flamme selbst, was bisher geschah.

Der Vf. fügt nun aus seinen Beobachtungen Folgendes hinzu: wenn das Gebläse angelassen ist, nimmt man im Beginn nur ein continuirliches Spectrum wahr; in 3—4 Minuten leuchtet die Natronlinie auf und dauert an, dann erscheinen eine ungeheure Menge Linien, theils fein und hell, theils intensiv schwarz. Die Entkohlung ist deutlich markirt durch das Verschwinden fast aller schwarzen und der meisten hellen Linien. Bemerkenswerth ist das Spectrum durch die gänzliche Abwesenheit von Linien im brechbarsten Theil, es reicht kaum über die Fraunhofer'sche *b* hinaus. Jedes helle Band erscheint als aus einer grossen Zahl feiner Linien zusammengesetzt.

Dass unter den intensiv schwarzen Linien mehrere Absorptionslinien sein würden, war von vornherein wahrscheinlich, namentlich für die des Eisens, der Kohle und des Kohlenoxyds etc., aber die meisten der Linien sind bis jetzt unaufgeklärt geblieben.

Der Vf. hatte seine Versuche so eingerichtet, dass er in dem halben Gesichtsfeld seines Spectroskops die Bessemerflamme, in dem anderen halben Spectra willkührlicher Art beobachtete, um die Coincidenz zu constatiren. So z. B. bildete er ein Spectrum von Kohlenoxyd im Vacuo bei elektrischer Entladung, ein anderes von überspringenden elektrischen Funken zwischen Silberpolen und Eisenpolen in Luft, ferner von Eisenpolen in Wasserstoff, ein Kohlenspectrum

Digitized by Google

(Knallgasgebläse aus Leuchtgas und Sauerstoff), endlich ein Solarspectrum.

In allen diesen Versuchen wurden nur wenige Coincidenzen beobachtet mit dem Bessemerspectrum. Die Kali-, Natron- und Lithionlinien waren stets deutlich da, auch 3 feine Eisenlinien und das rothe Band des Wasserstoffs erschien als schwarzes.

Wenn die fertige Portion Bessemereisen abgelassen und dann eine gewisse Menge Spiegeleisen hinzufliessen gelassen wird, erhebt sich eine mächtige Flamme, welche zwar bisweilen das gewöhnliche Spectrum der Bessemerflamme, meistens aber ein ganz anderes giebt. Es ähnelt dieses dem gewöhnlichen Kohlenspectrum, ist aber von ihm doch wesentlich verschieden. Denn das Kohlenspectrum hat die stärksten Linien im wenigst brechbaren Theil, das Spectrum des Spiegeleisens umgekehrt.

Vergleicht man die Zeichnung des Spectrums der Spiegeleisenflamme mit der Bessemerflamme, so enthalten sie in der That dieselben Linien, aber beide sehen ganz verschieden aus, weil die relative Helligkeit der Linien ganz verschieden ist.

Der Vf. schliesst: es ist kein Zweifel, dass die hauptsächlichsten Linien des Bessemer-Spectrums dem Kohlenstoff in einer oder der anderen Form angehören, wahrscheinlich dem glühenden Kohlengas. Versuche haben schon gelehrt, dass 2 ganz verschiedene Spectra des glühenden Kohlenstoffs existiren, deren jedes beträchtlicher Modificationen in Bezug auf Entstehung neuer Linien fähig ist, je nachdem Aenderungen in der Temperatur oder in der Art der Erzeugung des Spectrums vorgenommen werden. Möglicherweise ist das Bessemerspectrum ein drittes Kohlenstoffspectrum, unter anderen Umständen als die gewöhnlichen Kohlenspectra erzeugt, und die intensiv schwarzen Bänder kommen vielleicht auf Rechnung des Contrastes des grossen Glanzes der hellen Linien und sind keine Absorptionsbänder.

Digitized by Google

LXV.

Molybdänsaure Salze und Fluoxymolybdate.

Im Anschluss an seine früheren Mittheilungen (dies. Journ. **95**, 136) giebt M. Delafontaine weitere Resultate von seinen Untersuchungen über Molybdänverbindungen (Arch. d. scienc. Bibl. univers. Nov. 1867), in deren Formeln das Atomgewicht des Molybdäns = 92 beibehalten ist.

Molybdänsaures Rubidium, $Rb_2\Theta(Mo\Theta_3)_3 + 2aq$. Beim Schmelzen des Rubidiumcarbonats mit überschüssiger Molybdänsäure entsteht ein Glas, welches krystallinisch erstarrt und sich ganz in siedendem Wasser löst. Beim Erkalten scheiden sich kleine glänzende sechsseitige Prismen aus, deren Zusammensetzung der Vf. durch den Kohlensäureverlust ermittelte, welchen eine gewogene Menge reines Natroncarbonat beim Schmelzen mit ihnen erlitt. Sie gaben obige Formel, nachdem die Krystalle zuvor entwässert waren. 1,393 Grm. verloren 0,067 Wasser und entwickelten 0,154 Kohlensäure.

Neutrales Lithionsalz, $5(Li_2\Theta,Mo\Theta_3) + 2aq.$, übereinstimmend mit Rammelsberg. Ein anderes Hydrat, $3(Li_2\Theta . Mo\Theta_3) + 8aq.$, wurde in zierlichen durchsichtigen Krystallen eines der schief rhombischen Systeme erhalten.

Das *saure Natronsalz*, aus den betreffenden Aequivalenten zusammengeschmolzen und aus Wasser krystallisirt, soll nach den gewöhnlichen Angaben aus $Na_2\Theta . (Mo\Theta_3)_2 + H_2\Theta$ bestehen. Der Vf. erhielt aus ziemlich concentrirter Lösung sechsseitige verwitternde Tafeln von Zenker's Salz, $3Na_2\Theta . 7Mo\Theta_3 + 22aq.$, und aus der Mutterlauge neutrales Salz. Es scheint sich also mit Wasser eine Zersetzung des zweifach sauren Salzes einzuleiten.

Das *Thalliumsalz* stimmt mit Oettinger's Beschreibung überein. Es ist wasserfrei.

Das *Magnesiasalz*, $Mg\Theta,Mo\Theta_3 + 5aq.$, mit Struve's Angaben übereinstimmend, bildet glänzende durchsichtige Prismen des schief rhombischen Systems (?).

Wenn man seine Lösung der freiwilligen Verdunstung

Digitized by Google

überlässt, so entsteht auf den Gefässrändern eine Efflorescenz, in der Flüssigkeit aber setzen sich Nadeln ab, die an der Luft matt werden. Sie hatten mehr Wasser, nahezu mit $MgO . MoO_3 + 7aq.$ übereinstimmend.

Fluoxymolybdate. Bekanntlich erhielt Berzelius mehrere dieser Verbindungen durch Auflösen molybdänsaurer Salze in Flusssäure. Ihre Krystallform lehrte den Isomorphismus derselben mit den Fluostannaten, Fluotitanaten und Fluozirkonaten der entsprechenden Basen kennen.

Es giebt ausser den neutralen auch saure Verbindungen dieser Art und diese sind verwitternd, während erstere luftbeständig sind.

Neutrales Kalium-Molybdänoxyfluorür, $K_2MoO_2F_4 + aq.$, gleicht dem entsprechenden Fluoxyniobat, Fluoxywolframiat und Fluotitanat. Es bildet kleine durchsichtige achteckige Tafeln des zwei- und eingliedrigen Systems, welche unter 100° ihr Wasser verlieren und grau werden, in der Rothgluth schmelzen und dabei allmählich sich ganz in molybdänsaures Kali umwandeln. Dieses Verhalten benutzte der Vf. zur quantitativen Analyse.

Löst man diess neutrale Salz oder besser eines der sauren Kalimolybdate in Flusssäure auf und dampft ein, so scheiden sich durchsichtige seideglänzende Prismen einer *sauren* Verbindung, $K_2MoO_2F_4 + MoO_2F_2 + 2H_2O$, aus. Diese verwittern langsam und verhalten sich in der Rothgluth gleich dem neutralen Salz.

Natrium-Molybdänoxyfluorür, $Na_2MoO_2F_4 + {}^1/_2aq.$, bildet krystallinische Krusten, merklich löslicher als das entsprechende Kaliumsalz, sonst im Verhalten in Glühhitze diesem ähnlich.

Rubidium-Molybdänoxyfluorür, $Rb_2Mo_2O_4F_6 + 2H_2O$, wurde in seideglänzenden Nadeln aus dem oben beschriebenen Rubidiummolybdat bereitet. Die Krystalle schmelzen und verlieren beim Glühen alles Fluor, aber auch die Hälfte des Molybdäns als Fluorür, denn der Rückstand besteht aus neutralem Rubidiummolybdat.

Das *Ammonium-Molybdänoxyfluorür*, $(NH_4)_2MoO_2F_4 + aq.$, ist viel löslicher als das Kaliumsalz und krystallisirt in

Digitized by Google

schönen, dem letzteren isomorphen Tafeln. Im offenen Tiegel erhitzt, schmelzen sie teigig und entwickeln Dämpfe von Molybdänfluorür und Fluorwasserstoff, der Glührückstand ist blau und wird später weiss. [Die obige Formel scheint nur eine Annahme zu sein, denn der Vf. hat das Molybdän im Salz auf eine unsichere Weise bestimmt, nämlich durch Behandeln mit Schwefelsäure, darnach mit Ammoniak, zuletzt durch Glühen.]

Eine *saure* Verbindung, $(NH_4)_2Mo_2O_4F_6 + 2H_2O$, die man aus der vorigen mit überschüssiger Flusssäure erhält, bildet kleine allmählich matt werdende gradrhombische Prismen, dem entsprechenden Fluoxywolframiat isomorph, die sich leichter als das neutrale Salz lösen, beim Glühen zum Theil verflüchtigen und einen blauen oder braunen Rückstand hinterlassen.

Thallium-Molybdänoxyfluorür, $Tl_2MoO_2F_4 + aq.$, scheidet sich bei Wechselzersetzung des neutralen Kaliumsalzes mit Thalliumsulfat als käsiger Niederschlag aus, der beim Erhitzen sich meist wieder löst und dann als krystallinisches Pulver ausfällt. Durch Auflösen des neutralen Thalliummolybdats in Flusssäure erhält man abgeplattete strohgelbe Prismen, wenig löslich in Wasser und in der Rothgluth schmelzend. Geröstet hinterlassen sie ein Email von neutralem Thalliummolybdat.

Lithium- und Magnesium-Verbindungen konnten nicht krystallisirt erhalten werden, dagegen leicht die der Magnesiareihe, welche in trockener Luft beständig sind.

Das *neutrale Zinksalz*, $ZnMoO_2F_4 + 6aq.$, krystallisirt in hexagonalen Prismen, mit Combinationen von Rhomboëdern, isomorph mit dem Fluotitanat, -Zirkonat und Fluoxyniobat. Die Krystalle sind farblos, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich und zersetzen sich geglüht in Zinkmolybdat, jedoch nicht ohne Verlust an etwas Molybdän.

Das *Cadmiumsalz*, $CdMoO_2F_4 + 6aq.$, dem vorigen isomorph, bildet grössere Krystalle, glänzend und genau messbar. Sehr löslich in heissem Wasser, verwitternd, nicht ohne Zersetzung zu erhitzen, unschmelzbar.

Das *Kobaltsalz*, $CoMoO_2F_4 + 6aq.$, ebenfalls dem vorigen

Digitized by Google

isomorph, schiesst in langen, wenig glänzenden, dunkelrothen, unschmelzbaren und sehr leicht löslichen Prismen an. Auch sie zersetzen sich beim Glühen, unter Beibehaltung der Form, indem Kobaltoxyduloxyd bleibt. Sie sind positiv doppelt brechend.

Das isomorphe *Nickelsalz* bildet kleine grüne Krystalle.

Auch die Mangan-, Kupfer- und Kupfer-Ammonium-Verbindungen hat der Vf. in Krystallen gewonnen.

LXVI.

Ueber metallisches Niobium und Tantal.

Nachdem die Untersuchungen der Fluoniobate und Fluotantalate eine von der bisherigen Annahme ganz abweichende Zusammensetzung der Niob- und Tantalsäure ausser Zweifel gesetzt hatten, war es natürlich zu wissen wünschenswerth, ob die betreffenden Metalle bei ihrer Oxydation die von der neuen Formel geforderte Zunahme an Sauerstoff aufweisen würden, dann wäre eigentlich erst direct der Beweis für die aus anderen Versuchen erschlossene procentige Zusammensetzung der beiden Säuren geliefert worden.

Marignac unternahm es daher, die dahin zielenden Versuche anzustellen und benutzte zur Darstellung der Metalle ganz sauerstofffreie Verbindungen, nämlich die Doppelfluorüre des Kaliums, um der Entstehung des in Rose's Reductionsversuchen wahrscheinlich untergelaufenen Nioboxyduls zu entgehen (Archiv. des scienc. Fevr. 1868).

Die Reduction der Metalle gelingt am sichersten, wenn man Kaliumniobfluorid mit gleichem Gewicht saurem Fluorkalium zusammenschmilzt, das Gemisch pulvert und mit $^1/_4$ seines Gewichts fein zerschnittenen Natriums in schmiedeeisernen Tiegeln so lange unter einer Decke von Kochsalz schmilzt, bis die Natriumflamme nicht mehr sichtbar ist. Den Tiegelinhalt behandelt man mit kaltem oder heissem Wasser mehrere Tage lang und wenn keine Decantation wegen der bleibenden Suspendirung des feinen schwarzen Pulvers mehr

Digitized by Google

ausführbar ist, mit flusssäurehaltigem Wasser. Nur auf diese Art ist es möglich, das abgeschiedene Metall von gleichzeitig gebildeter Niobsäure nahezu zu befreien, freilich nur unter Aufopferung eines beträchtlichen Theils des Metalls, den die Flusssäure mit in Lösung führt.

Die Eigenschaften eines so gereinigten, nachher auf dem Filter ausgewaschenen Products sind folgende: ein dunkelschwarzes (wenn in mässig hoher Temperatur), ein grauschwarzes Pulver (wenn in sehr hoher Temperatur die Reduction stattfand) von 6—6,6 spec. Gew., unangreifbar von verdünnten Säuren (HCl, N̈ und S̈), ziemlich leicht oxydabel durch kochende concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes Kalibisulfat, eben so leicht durch Flusssäure, kalt und concentrirt oder verdünnt und kochend. Auch kochende Kalilauge greift es an. Es ist luftbeständig und wird nur selten gegen 100° C., meist erst gegen die Rothgluth zu unter Erglühen oxydirt.

Merkwürdiger Weise stimmen alle diese Eigenschaften mit denen von Rose's Product überein, aber der Unterschied zeigt sich in der quantitativen Seite. Rose's Präparat vermehrte beim Glühen sein Gewicht um 21—22 p.C., das des Vfs. um 35—38 p.C. Und diese Zahl entspricht noch nicht einmal der wirklichen Aufnahme an Sauerstoff zu Niobsäure, welche theoretisch 42,5 p.C. betragen sollte. Die Abweichung von der Theorie liegt in der noch anhaftenden Unreinigkeit des Niobmetalls. Indem nämlich das Product der Zersetzung ausgelaugt wird, wandelt sich der mit dem Natrium in Verbindung getretene Theil des Niobs in ein *Hydrür* um. Man sieht diess daran, dass im Beginn des Glühens eine bläuliche Flamme über dem Metall entlang läuft und dass sich dabei eine gewisse Menge Wasser bildet. Directe Versuche lieferten 0,9—1,26 p.C. H. Die Zusammensetzung NbH würde 1,06 p.C. verlangen und bei der Umwandlung in Niobsäure ihr Gewicht um 41 p.C. vermehren.

In dunkler Rothgluth veränderte diess Niobhydrür, im Wasserstoffstrom geglüht, sein Gewicht so wenig wie seine Eigenschaften, im Windofen bei sehr hoher Temperatur sinterte es zusammen, vermehrte sein spec. Gew. von 6,15

Digitized by Google

auf 7,37 und wurde ein wenig mehr grau, aber es hatte sich auch ein wenig oxydirt, da wahrscheinlich der Wasserstoff nicht ganz luftfrei war.

Man ersieht aus Allem diesen, dass die Zusammensetzung der Niobsäure jedenfalls nicht nach H. Rose's Daten angenommen werden darf, sondern dass das Metall ganz nahe mit den Zahlen, welchen die Formel NbO_5 erfordert, übereinstimmend den Sauerstoff aufnimmt.

Andere Methoden der Reduction des Kaliumfluoniobats führten zu keinem reinern und zu Zeiten zu gar keinem Niob. Magnesium zersetzt das Doppelfluorid unter Explosion, Zink gar nicht und mit Zusatz von Natrium sehr ungünstig, Eisen sehr unvollständig und Aluminium liefert damit eine bestimmte Verbindung, die man durch Erhitzen von 1 Th. des Fluorids mit $1^1/_2$ Aluminfeile in einem Kohlentiegel bei Eisenschmelzhitze gewinnt.

Niobaluminium, durch kalte Salzsäure gereinigt, bildet ein krystallinisches, eisen-platingraues glänzendes Pulver von 4,45—4,52 spec. Gew., welches sich nur langsam und unvollkommen beim Glühen oxydirt, von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen wird, in kochender Salzsäure oder Schwefelsäure sich langsam zersetzt und sehr leicht in Flusssäure mit brauner Farbe sich löst. Am besten zerlegt man die Verbindung durch Schmelzen mit viel Kalibisulfat und so gab sie Zahlen, die mit der Formel $NbAl_3$ nahe übereinstimmen und aus denen zugleich erhellt, dass Niobmetall bei seiner Umwandlung in Säure 42,5 p.C. Sauerstoff aufnimmt.

Es wurden erhalten:

aus 0,549 Legirung:
- 0,413 NbO_5 = 0,2897 Nb, d. h. 100 Nb nehmen auf 42,7 O (abgerechnet das Silicium),
- 0,007 SiO_2 = 0,0032 Si,
- 0,481 AlO_3 = 0,2564 Al;

aus 0,726 Legirung:
- 0,553 NbO_5 = 0,3879 Nb, d. h. 100 Nb nehmen auf 41,9 O,
- 0,008 SiO_2,
- 0,624 AlO_3 = 0,3326 Al.

Digitized by Google

Zersetzt man *Kaliumtantalfluorid* durch Alumin und verfährt wie vorhin, so erhält man ein glänzendes eisengraues Pulver von 7,02 spec. Gew. von ähnlichen Eigenschaften und analoger Zusammensetzung $TaAl_3$.

Obwohl diese Versuche nichts Genaues über die Eigenschaften des reinen Niobs und Tantals aussagen, so scheinen diese doch dem Silicium am nächsten zu stehen, und dennoch haben die hauptsächlichsten Verbindungen dieser drei durchaus nicht dieselbe Constitution. Während das Silicium vierwerthig ist, sind Tantal und Niob fünfwerthig. Daraus leuchtet der Schluss ein, dass die jetzt häufig beliebte Anordnung der Elemente nach ihrer Werthigkeit zu einem durchaus nicht natürlichen System führen würde.

LXVII.

Ueber das Vanadin.

Die jetzt vorhandenen analytischen Thatsachen und eine Anzahl neuer haben H. Roscoe bewogen, die bisherigen Annahmen über die Constitution der Vanadinverbindungen zu verwerfen und die Formeln umzugestalten (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 97, p. 220.)

Schon seit der Entdeckung des mit dem Apatit und Pyromorphit isomorphen Vanadinits hat die Zusammensetzung der Vanadinsäure = $\ddot{V}$ (V = 68,5) Bedenken erregen müssen und diese steigerten sich, als Czudnowitz beobachtete, dass beim Schmelzen von kohlensaurem Natron mit Vanadinsäure stets 3 At. Kohlensäure ausgetrieben werden, da gewöhnlich die Säuren in solchem Fall ihre normalen Salze zu bilden pflegen.

Der Vf. beseitigt nun diese Bedenken dadurch, dass er dem Vanadin ein anderes Atomgewicht zutheilt, dass er die Säure mit 5 At. Sauerstoff ausstattet und ihre Salze gleich denen der Phosphorsäure in normale dreibasige, in zweibasige und einbasige eintheilt und dass die anderen Oxydationsstufen, deren er 4 namhaft macht, in folgender Weise constituirt sind (Sauerstoff $\Theta = 16$).

Digitized by Google

Neues Atomgewicht des Vanadins = 51,2.

	Atomgewicht	
Vanadinmonoxyd, $V\Theta$	67,2	= Vanadyl
Vanadinsesquioxyd, $V_2\Theta_3$	150,4	
Vanadinbioxyd, $V\Theta_2$	83,2	
Vanadinsäure, $V_2\Theta_5$	182,4	

Dazu gesellen sich von dem Vf. neu dargestellt, resp. untersucht

1) Vanadinoxychlorid, $V\Theta Cl_3$ (Vanadinoxytrichlorid oder Vanadyltrichlorid)
2) „ $V\Theta Cl_2$ (Vanadinoxybichlorid, Vanadylbichlorid)
3) „ $V\Theta Cl$ (Vanadinoxymonochlorid, Vanadylmonochlorid)
4) „ $V_2\Theta_2Cl$ Divanadylmonochlorid.

Die vanadinsauren Salze zerfallen in
1) normale, $R_3V\Theta_4$; 2) Bivanadate, $2(RV\Theta_3) + V_2\Theta_5$ oder vielleicht $R_4V_2\Theta_7 + 3V_2\Theta_5$; 3) Metavanadate, $RV_2\Theta_6$.

Die Gründe für diese Annahmen liegen in Folgendem:

Die Grundlagen, auf denen Berzelius das Atomgewicht der Vanadinsäure feststellte, bestanden in der Ermittelung des Sauerstoffverlustes bei der Reduction der Säure zu Suboxyd und in der Bestimmung der Menge Säure, die beim Glühen des Suboxyds in Chlor hinterbleibt, während Vanadinchlorid überdestillirt. Die letztere Reaction drückt sich in den alten Atomgewichten so aus: $3\dot{V} + 6Cl = \ddot{V} + 2VCl_3$.

Dieser Calcul ist aber darin falsch, dass das Ueberdestillirende nicht Chlorid, sondern ein Oxychlorid ist und damit fällt die Richtigkeit des Atomgewichts. Was daher Berzelius für Metall annahm, war noch eine Sauerstoffverbindung, in dem Verhältniss von 51,2 Th. Vanadin auf 16 Th. Sauerstoff und diese Verbindung nennt der Vf. Vanadyl, entsprechend Peligot's Uranyl.

Die Sache steht gegenwärtig nun so: wenn Vanadinsäure durch Wasserstoff partiell reducirt wird, so besteht das Reducirte aus dem Sesquioxyd und wenn man die von Berzelius erhaltenen Zahlen für die angewandte Menge Säure und die erhaltene Menge Sesquioxyd bei Berechnung des

Digitized by Google

Atomgewichts zu Grunde legt, so bekommt man, indem V_2O_5 zu V_2O_3 wird, als Mittelzahl für das Atomgewicht des Vanadins 51,37.

Der Vf. hat aber auch noch auf andere Weise diese Zahl zu ermitteln gesucht, indem er das Oxytrichlorid, $VOCl_3$, analysirte. Daraus ergab sich die Zahl 51,05 und das Mittel aus dieser und der vorigen Zahl stellt sich auf 51,21, welche er als Atom des Vanadins annimmt.

Was nun die oben aufgezählten Sauerstoffverbindungen betrifft, so theilt der Vf. darüber Folgendes mit:

Das *Monoxyd* oder *Vanadyl*, VO oder V_2O_2, ist ein graues metallglänzendes Pulver, welches ein noch grösseres Vereinigungsbestreben mit Sauerstoff besitzt, als Uranyl. Man erhält es, wenn man das Oxytrichlorid mit Wasserstoff über rothglühende Kohle leitet.

In Lösung befindet sich dieses Oxyd, wenn schwefelsaure Vanadinsäure mit Zink, Cadmium oder Natriumamalgam behandelt wird. Nachdem die Flüssigkeit alle Schattirungen von Blau und Grün durchlaufen und dauernd lavendelfarbig geworden, enthält sie ein Salz des Monoxyds, welches Indigo bleicht und überaus gierig Sauerstoff aufnimmt. Wenn 100 Th. Vanadinsäure in Monoxyd übergehen, so verlieren sie 26,53 Sauerstoff (die Rechnung von V_2O_5 zu V_2O_2 verlangt 26,3) und sie werden durch Chamäleon wieder in die Säure übergeführt. Durch solche Titrirung sind die eben angeführten Zahlen erlangt worden.

[Diese Angaben stehen im Widerspruch mit denen Czudnowitz's, welcher (Pogg. Ann. **120**, 36) ausdrücklich betont, dass schwefelsaure Vanadinsäurelösung durch Wasserstoff im statu nascendi *nur* zu dem grünen Sesquioxyd reducirt wird. D. Red.]

Wenn die neutrale lavendelfarbige Lösung einige Zeit an der Luft steht, so wird sie dunkelchocoladebraun, wenn aber die saure Lösung mit Sauerstoff behandelt wird, so wird sie dauernd blau und enthält dann das Bioxyd; neutralisirt man die freie Säure durch Zink, so nimmt die Lösung eine braune Farbe an und diese verändert sich durch Säuren in Grün, welches den Gehalt an Sesquioxyd bekundet.

Digitized by Google

Das *Vanadinsesquioxyd*, $V_2\Theta_3$, ist das schwarze Pulver, welches beim Rothglühen der Vanadinsäure im Wasserstoff entsteht und von Berzelius Suboxyd genannt wurde. Noch heiss an die Luft gebracht, verglimmt es zu Säure, bei mittlerer Temperatur nimmt es langsam Sauerstoff auf und wird zu Bioxyd. Für sich ist es in Säuren unlöslich, aber es geht in Lösung, wenn es sich durch Einwirkung von Magnesium auf schwefelsaure Vanadinsäure bildet. Die Farbe der Lösung ist grün. 100 Th. Vanadinsäure verlieren dabei 17,7 Sauerstoff (berechnet 17,5). Die Lösung des Sesquioxyds entsteht auch, wenn das lavendelfarbige Monoxyd eine theilweise Oxydation erleidet. — Durch Chlor zersetzt sich das Sesquioxyd so: $3(V_2\Theta_3) + 6Cl_2 = V_2\Theta_5 + 4(V\Theta Cl_3)$.

Das *Vanadinbioxyd*, $V\Theta_2$, ist das von Berzelius Vanadinoxyd genannte. Man erhält es in blauen schimmernden Krystallen, wenn das Sesquioxyd Sauerstoff absorbirt. In Lösungen führt es die hellblaue Farbe und entsteht, wenn man schwache Reductionsmittel, wie schweflige Säure, Oxalsäure, Schwefelwasserstoff etc. auf Vanadinsäure wirken lässt. Man erhält es auch, wenn Luft durch die Lösung des Monoxyds geleitet wird, bis eine dauernd blaue Farbe eingetreten. Die Vanadinsäure verlor, als sie in diess Oxyd überging, 9,03 p.C. (die Rechnung verlangt 8,75). [Ebenfalls im Widerspruch mit Czudnowitz a. a. O. p. 39. D. Red.]

Die *Vanadinsäure* ist in ihren Eigenschaften hinlänglich bekannt. Ihre Salze sind die oben erwähnten. Am gewöhnlichsten kommen die Metavanadinate vor, z. B. Ammoniaksalz, $NH_4V\Theta_3$, Barytsalz, $BaV_2\Theta_6$ (Ba = 137). Die Bivanadate sind wasserfreie Salze, das Hauer'sche Natronsalz = $2(NaV\Theta_3) + V_2\Theta_5$. Darüber wird der Vf. später mehr mittheilen.

Von den *Oxychloriden* des Vanadins hat der Vf. 4 Verbindungen beschrieben. Das reine Chlorid, V_2Cl_5, scheint noch nicht aufgefunden zu sein.

Das *Oxytrichlorid*, $V\Theta Cl_3$, ist eine citronengelbe Flüssigkeit, nach Berzelius' Verfahren bereitet, welche mit Wasserstoff über rothglühende Kohle geleitet Kohlenoxydgas, mit Magnesium Magnesia, mit Natriumamalgam Natron und end-

Digitized by Google

lich mit Wasserstoff im rothglühenden Rohr Vanadinsesquioxyd giebt. Sein spec. Gew. ist 1,841 bei 14,5°, Dampfdichte = 6,108, Siedepunkt 126,7° unter 767 Mm. B.

Seine Zusammensetzung war

		Atomgew.	Ber.
V	29,58	51,2	29,55
Cl	61,27	106,11	61,24
O	—	16	9,21

Das *Vanadylbichlorid*, $V\Theta Cl_2$, ist ein hellgrünes Krystallpulver, welches aus dem vorigen durch Zink bei 400° in zugeschmolzenen Röhren sich bildet. Spec. Gew. = 2,88. Unlöslich in Wasser, zerfliesst es dennoch nach langer Zeit an der Luft und löst sich leicht in Säuren.

Zusammensetzung

		Ber.
V	37,58	37,13
Cl	50,73	51,27
O	—	11,60

Das *Oxymonochlorid*, $V\Theta Cl$, ist ein braunes leichtes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Es bildet sich durch Einwirkung des Wasserstoffs auf Vanadoxytrichlorid in Rothgluth. Zusammensetzung

		Ber.
V	50,21	49,96
Cl	34,53	34,45
O	—	15,59

Das *Divanadylmonochlorid*, $V_2\Theta_2Cl$, welches unter denselben Bedingungen wie das vorige entsteht, trennt man von letzterem durch Schlämmen. Es ist ein schweres glänzendes dem Musivgold ähnliches Pulver. Zusammensetzung

		Ber.
V	61,69	60,37
Cl	18,93	18,82
O	—	20,81

Vanadinstickstoff, VN, ein graues luftbeständiges Pulver, erhält man durch Erhitzen des Ammoniumoxychlorids (?) in Ammoniakgas bis zur Weissgluth. — Eine andere Verbindung, VN_2, erhält man nach Uhrlaub als schwarzes Pulver.

Diese beiden Verbindungen sind ein weiteres Zeugniss für die Richtigkeit des neuen Atomgewichts und werden den

Digitized by Google

Ausgangspunkt zu bilden haben für das Studium der Eigenschaften des Metalls und seiner Halogenverbindungen.

Das Material zu seinen Versuchen gewann der Vf. aus einer grossen Quantität eines Kalkniederschlags, der bei der Verarbeitung von einem armen Kobalterz aus der Mottramgrube in Cheshire erhalten war. Derselbe enthielt fast 2 p.C. Vanadin und hauptsächlich Arsen, Eisen, Blei, Kupfer, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Nach Erhitzen mit Kohle, darauffolgendes Rösten und Schmelzen mit Natron bildete sich mit Wasser eine Lösung, die mit Schwefelwasserstoff eine reiche Fällung und eine blaue Lösung gab. Letztere mit Ammoniak neutralisirt, gab einen Niederschlag von Vanadoxyd, der mit Salpetersäure oxydirt, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt und in krystallisirtes vanadinsaures Ammoniak übergeführt wurde. Dieses krystallisirte man um, röstete es, löste es wieder in Ammoniak und erhielt es so rein. Besonders schwierig ist die Abscheidung der Phosphorsäure, welche in geringster Menge die Reduction der Säure im Wasserstoff verhindert.

Das Vanadin findet sich in den Kupferlagerstätten des unteren Keupersandsteins bei Alderley Edge und Mottram St. Andrews in Cheshire.

LXVIII.

Ueber die Zusammensetzung der überjodsauren Salze.

Von

Rammelsberg.

(Fortsetzung und Ergänzung der früheren Abhandlung. Dies. Journ. **103**, 278.)

(Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. April 1868.)

Ueberjodsaures Ammoniak. Auch hier giebt es zwei Salze. Aus einer freie Ueberjodsäure enthaltenden Auflösung krystallisirt das *normale* Salz $AmJO_4$ in schönen viergliedrigen Combinationen zweier Quadratoktaëder, vollständig isomorph mit dem Natron- und dem orangerothen Silbersalze, vielleicht der erste Fall, wo ein Ammoniaksalz nicht mit dem ent-

Digitized by Google

sprechenden Kalisalze, sondern mit dem Natronsalze isomorph ist. Es ist schwer löslich, wasserfrei und reagirt sauer. Ist Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so erhält man halb-überjodsaures Ammoniak, $Am_4J_2O_9 + 3aq.$, dessen Krystalle sechsgliedrig-rhomboëdrisch (optisch einaxig), und isomorph mit denen des gelben Silbersalzes, $Ag_4J_2O_9 + 3aq.$, sind.

Ueberjodsaurer Baryt. Während das auf directem Wege selbst bei überschüssiger Säure oder durch Wechselzersetzung sich krystallinisch abscheidende Salz *halb*-überjodsaurer Baryt, $Ba_2J_2O_9$ ist, theils wasserfrei, gewöhnlich aber mit 7aq., existirt das normale Salz nur in Auflösung, und wird durch Wasser in ähnlicher Art wie das Silbersalz zersetzt. Versetzt man eine Auflösung von halb-überjodsaurem Baryt in Salpetersäure mit Ammoniak, so entsteht ein starker gelatinöser Niederschlag, der sämmtlichen Baryt, jedoch nur einen Theil der Säure enthält und mithin ein basischeres Salz ist. Die Zusammensetzung dieses amorphen Körpers ist ungemein schwer zu ermitteln; directe und indirecte Methoden haben das Atom-Verhältniss J : Ba theils = 3 : 4, theils = 4 : 5, selbst = 2 : 3, ergeben; im ersten Fall wäre es ein *Dreiachtel-*, im zweiten ein *Zweifünftel-*, im letzten ein *Drittel*-Hyperjodat. Vielleicht ist es ein Gemenge von Halb- und Viertelhyperjodat in schwankenden Verhältnissen, so dass

$$\left.\begin{matrix} Ba_2J_2O_9 \\ Ba_4J_2O_{11} \end{matrix}\right\} = 2Ba_3J_2O_{10},$$

$$\left.\begin{matrix} 2Ba_2J_2O_9 \\ Ba_4J_2O_{11} \end{matrix}\right\} = Ba_8J_6O_{29},$$

$$\left.\begin{matrix} 3Ba_2J_2O_9 \\ Ba_4J_2O_{11} \end{matrix}\right\} = 2Ba_5J_4O_{19}.$$

Ich behalte mir noch weitere Versuche hierüber vor.

Ausserdem existirt noch das *Fünftel*-Hyperjodat, $Ba_2J_2O_{12}$, dessen Bildung und Erhaltung in hoher Temperatur ich früher beschrieben habe. Die salpetersaure Auflösung giebt mit Ammoniak den oben erwähnten gelatinösen Niederschlag, während ein Theil des Baryts in das Filtrat übergeht.

Ueberjodsaurer Strontian. Hier ist es mir gelungen, das *normale* Salz, SrJ_2O_8, in grossen, anscheinend eingliedrigen Krystallen mit 6aq. zu erhalten, die sich in Wasser klar lösen.

Digitized by Google

Das *Halb*-Hyperjodat ist als krystallinischer Niederschlag = $Sr_2J_2O_9 + 4aq$. Die basischeren Salze entsprechen ganz denen des Baryums.

Ueberjodsaurer Kalk. Das *normale* Salz ist so leicht löslich, dass es nicht gut frei von beigemengter Säure erhalten werden konnte. Das durch Fällung entstehende *Halb*-Hyperjodat ist $Ca_2J_2O_9 + 9aq$., das durch Ammoniak gefällte ergab 4Ca gegen 3J.

Ueberjodsaure Magnesia. Aus der Auflösung von Magnesiacarbonat in Ueberjodsäure setzt sich beim Verdunsten zuerst Halb- dann *normales* Salz in kleinen, nicht genau bestimmbaren Krystallen ab. Das letztere ist $MgJ_2O_8 + 10aq$., jenes ist = $Mg_2J_2O_9 + 15aq$. Wird die Säure mit Magnesia aber gesättigt, so scheidet sich sofort ein schwerlösliches krystallinisches Pulver aus, welches das *Viertel*-Hyperjodat, $Mg_4J_2O_{11}$, ist, und in der Regel 9aq. enthält. Alle diese Salze geben beim Erhitzen Jod und Sauerstoff und hinterlassen MgO mit ein wenig MgJ_2.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten eines neutralen Magnesiasalzes (Bittersalz) zu den Hyperjodaten der Alkalien. $NaJO_4$ giebt keinen Niederschlag, aber die Flüssigkeit wird sauer und liefert beim Verdunsten $Mg_2J_2O_9$, oder nach annäherndem Neutralisiren durch kohlensaures Natron eine Fällung von $Mg_4J_2O_{11}$. Ganz anders ist die Erscheinung bei Anwendung von $K_4J_2O_9$. Diess erzeugt in Bittersalz eine starke Fällung, aber auch hier ist das Filtrat sauer. Aus diesem Filtrat scheidet sich unter günstigen Umständen KJO_4 in Krystallen ab, und sind die Flüssigkeiten concentrirt, so mengt sich letzteres dem Niederschlage bei, falls man ihn längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung lässt. Solche Niederschläge enthalten, wenn sie kalt ausgewaschen sind, stets Kali, aber das Verhältniss K : Mg ist variabel, und der Kaligehalt um so geringer, je verdünnter die Fällung stattfand. Bei der grossen Schwerlöslichkeit von KJO_4 lässt sich glauben, dass die Niederschläge ein Gemenge dieses Salzes mit einem reinen Magnesia-Hyperjodat seien, welches auf Grund der ziemlich zahlreichen Analysen das Viertel-Hyper-

Digitized by Google

jodat, $Mg_4J_2O_{11}$, sein muss. Dass der Vorgang anders verläuft, als man erwarten sollte, dass nicht $Mg_2J_2O_9$ und ein neutrales Filtrat entstehen, hat wohl darin seinen Grund, dass $K_4J_2O_9$ sich leicht in das schwerlösliche normale Salz verwandelt, und dass

$$2Mg_2J_2O_9 + K_4J_2O_9 = Mg_4J_2O_{11}, 4KJO_4$$

geben. Allein die saure Reaction der Flüssigkeit rührt nicht blos von dem letzteren her, denn sie ist sehr bedeutend und tritt auch ein, wenn zu einem grossen Ueberschuss von Bittersalz nur wenig $K_4J_2O_9$ hinzugesetzt wird, und desshalb glaube ich, dass das lösliche Salz $Mg_2J_2O_9$ sich auf Kosten von $MgSO_4$ in das basischere unlösliche verwandelt, so dass eine gewisse Menge Schwefelsäure frei wird, welche natürlich einen weiteren Zusatz von $K_4J_2O_9$ in KJO_4 überführt.

Man könnte allerdings diese Niederschläge auch als Doppelsalze von Halb-Hyperjodaten, von $K_4J_2O_9$ und $Mg_2J_2O_9$, betrachten, die nur mit KJO_4 gemacht sein können. Dagegen spricht aber ihr Bestehen in sauren Flüssigkeiten und ihr Verhalten in der Glühhitze, insofern sie neben MgO nicht das O-haltige Product des $K_4J_2O_9$, sondern bloss KJ liefern.

Ich habe geglaubt, diesen Niederschlägen durch kochendes Wasser den ganzen K-Gehalt entziehen zu können. Allerdings löste sich viel KJO_4 auf, allein der Erfolg war bloss der, dass ein Salz, welches ursprünglich Mg : K = 2 : 3 At. enthielt, nach der Behandlung mit Wasser das Verhältniss 4 : 3 zeigte, oder dass, bei gleicher Menge Mg, die Mengen von K und J auf die Hälfte reducirt waren. Das Ganze erscheint nun entweder als *Achtel*-Hyperjodat von Mg mit KJO_4 oder als Viertel-Hyperjodat mit KJO_4 und $K_4J_2O_9$.

Auch diese für die Geschichte der überjodsauren Salze wichtigen Vorgänge erfordern noch weitere aufklärende Versuche.

Die saure Auflösung der reinen Hyperjodate von Mg wird von Ammoniak gefällt; der Niederschlag enthält je 1 Atom Am, Mg und J, und lässt sich entweder als *Drittel* Hyperjodat,

$$\left.\begin{matrix}Am_2\\Mg_2\end{matrix}\right\}J_2O_{10} + 6aq.$$

Digitized by Google

oder als

$$\left.\begin{matrix}Am_4J_2O_9\\Mg_4J_2O_{11}\end{matrix}\right\} + 12aq.$$

betrachten.

Ueberjodsaures Zink. Aus Zinkcarbonat und freier überschüssiger Säure habe ich *Halb*-Hyperjodat, $Zn_2J_2O_9 + 6aq.$, als weissen pulverigen Absatz erhalten.

Ueberjodsaure Alkalien verhalten sich gegen Zinksalze ($ZnSO_4$) ähnlich wie gegen Magnesiasalze. Doch giebt $NaJO_4$ eine Fällung, welche frei von Na ist und $Zn_5J_4O_{19}$, d. h. *Zweifünftel*-Hyperjodat (oder ein Gemisch von Halb- und Viertel-Hyperjodat) sein würde. Aus dem sauren Filtrat erhält man durch annähernde Sättigung mit kohlensaurem Alkali eine reichliche Fällung des *Viertel*-Hyperjodats, $Zn_4J_2O_{11} + 6aq.$ Die Anwendung von $K_4J_2O_9$ ruft äusserlich ganz dieselben Erscheinungen hervor, wie sie vorher beschrieben wurden, und eine Probe entsprach der Mischung $Zn_4J_2O_{11}, 2KJO_4, 4aq.$

Ueberjodsaures Kadmium. Bringt man in Ueberjodsäure Kadmiumcarbonat, so scheidet sich ein weisses Salz ab, welches sich als ein Gemenge von CdJ_2O_8 und $Cd_2J_2O_9$ (beide wasserfrei) erwies. Vermischt man schwefelsaures Kadmium und normales überjodsaures Natron, so entsteht ein Niederschlag, der als *Halb*- und *Viertel*-Hyperjodat nach der Formel

$$Cd_{10}J_6O_{31} + 15aq. = \left.\begin{matrix}Cd_2J_2O_9\\2Cd_4J_2O_{11}\end{matrix}\right\} + 15aq.$$

betrachtet werden kann.

Ueberjodsaures Kupfer. Salpetersaures Kupfer giebt mit dem normalen Natronsalz einen pulverigen grünen Niederschlag und aus dem blauen Filtrat scheidet sich *viertel*-überjodsaures Kupfer als $Cu_4J_2O_{11} + 7aq.$ in dunkelgrünen krystallinischen Aggregaten ab. Dagegen habe ich aus dem Carbonat durch Ueberjodsäure, die in schwachem Ueberschuss angewendet wurde, das *Fünftel*-Hyperjodat, $Cu_5J_2O_{12} + 5aq.$, als hell gelbgrünes unlösliches Salz erhalten. Beim Erhitzen zersetzt sich dasselbe in Sauerstoff, Jod und 48,76 p.C. eines schwarzen lockeren Pulvers, welches ein Kupferoxyjodid ist.

Die lebhaft grüne Fällung, welche halbüberjodsaures

Digitized by Google

Kali im Kupfernitrat erzeugt, ist ähnlich der bei Mg und Zn K-haltig und lässt sich als

$$3K_4J_2O_9 + 4Cu_4J_2O_{11}$$

oder als

$$\left.\begin{matrix}4KJO_4\\2K_4J_2O_5\\3Cu_5J_2O_{12}\end{matrix}\right\}$$

ansehen, wenn man nicht vorzieht, sie als

$$\left.\begin{matrix}K_{12}\\Cu_{15}\end{matrix}\right\}J_{14}O_{70}$$

zu betrachten, d. h. als *Drittel*-Hyperjodat von Kupfer, $Cu_3J_2O_{10}$, in welchem $^2/_7$ des Cu durch K ersetzt sind. Durch Behandlung mit heissem Wasser wird ihr KJO_4 entzogen und der Rest, welcher noch 2 p.C. K enthält, ist im Wesentlichen $Cu_5J_2O_{12}$.

Ueberjodsaures Blei. Die hellgelbliche Fällung aus Bleisalzen und normalem überjodsauren Natron ist ein *Drittel*-Hyperjodat, $Pb_3J_2O_{10}$, und enthält 2aq., die bei 200° entweichen. Es verliert in höherer Temperatur Sauerstoff und Jod und hinterlässt eine Oxyjodür. Ich habe vergeblich versucht, das Salz durch Behandlung mit der Säure in ein minder basisches zu verwandeln.

Ueberjodsaures Quecksilber. a) Das Oxydulsalz, aus dem Nitrat und $NaJO_4$ gefällt, hat eine lebhaft gelbe Farbe und ist ein *Viertel*-Hyperjodat, $Hg_4J_2O_{11}$; es ist wasserfrei und zerfällt in der Hitze in Sauerstoff, Jodid und Quecksilber. b) Das Oxydsalz, d. h. der Niederschlag, den $K_4J_2O_9$ in $HgCl_2$ hervorbringt, ist orangeroth, während die Flüssigkeit sauer wird und KJO_4 absetzt. Die Analyse lässt ihn als eine Verbindung

$$\left\{\begin{matrix}8KJO_4\\Hg_8J_2O_{15}\end{matrix}\right\}$$

oder als

$$\left\{\begin{matrix}2K_4J_2O_9\\Hg_8J_6O_{29}\end{matrix}\right\}$$

erscheinen.

Ueberjodsaures Eisenoxyd. Aus Eisenalaun fällt überjodsaures Alkali ein gelbes basisches Salz, ein *Sechstel*-Hyperjodat, $Fe_2J_2O_{13} + 21aq.$

Digitized by Google

Ueberjodsaures Eisenoxydul, Manganoxydul und Kobaltoxyd existiren nicht, weil sich unter höherer Oxydation eines Theils der Basis jodsaure Salze bilden.

Aus den mitgetheilten Thatsachen leuchtet zunächst die Mannigfaltigkeit der Sättigungsstufen bei den Salzen der Ueberjodsäure hervor, obgleich deren Zahl gewiss nicht so gross ist, als es auf den ersten Blick scheint. Diejenigen, welche die zahlreichsten Vertreter und unter diesen krystallisirte haben, sind:

1) Normale $= \dot{R}JO_4$ und $\ddot{R}J_2O_8$,
2) Halb-basische $= \dot{R}_4J_2O_9$ und $\ddot{R}_2J_2O_9$,
3) Viertel-basische $= \ddot{R}_4J_2O_{11}$,
4) Fünftel-basische $= \dot{R}_5JO_6$ und $\ddot{R}_5J_2O_{12}$.

Diese allein sind zweifellos, wogegen eine gewisse Zahl unlöslicher, nicht krystallisirter basischer Salze von $\ddot{R}$ zwischen den halb- und viertel-basischen Salzen liegen und wahrscheinlich Verbindungen oder wohl gar nur Gemenge dieser beiden sind.

Zweifünftel-basische $= \ddot{R}_5J_4O_{19} = \left\{\begin{matrix}3\ddot{R}_2J_2O_9\\ \ddot{R}_4J_2O_{11}\end{matrix}\right\}$

Dreiachtel-basische $= \ddot{R}_8J_6O_{29} = \left\{\begin{matrix}2\ddot{R}_2J_2O_9\\ \ddot{R}_4J_2O_{11}\end{matrix}\right\}$

Drittel-basische $= \ddot{R}_3J_2O_{10} = \left\{\begin{matrix}\ddot{R}_2J_2O_9\\ \ddot{R}_4J_2O_{11}\end{matrix}\right\}$

Dreizehntel-basische $= \ddot{R}_{10}J_6O_{31} = \left\{\begin{matrix}\ddot{R}_2J_2O_9\\ 2\ddot{R}_4J_2O_{11}\end{matrix}\right\}$

Was nun die Ueberjodsäure im freien Zustande betrifft, so ist diese, wie früher gezeigt, das Wasserstoffglied in der Reihe der fünftel-basischen Salze und es lässt sich in dem Mol. H_5JO_6 Wasser als solches nicht annehmen. Dieser Umstand charakterisirt die überjodsauren Salze und unterscheidet sie von den überchlorsauren, bei welchen das Wasserstoffglied, d. h. die freie Säure in concreter Form in die normale Reihe fällt.

Die Frage: in welcher Beziehung steht eine Säure als

Digitized by Google

die Wasserstoffverbindung eines (elektro-negativen) Radicals zu ihren Salzen, hat die Untersuchung der Hyperjodate veranlasst und es hat sich dadurch die Ueberzeugung befestigt, dass wir nur in verhältnissmässig wenigen Fällen die Säuren kennen, dass Salze, die einander ähnlich, selbst isomorph sind, nicht nothwendig zwei gleich constituirte Säuren voraussetzen, ja dass die Existenz einer Säure in manchen Fällen nicht einmal eine Nothwendigkeit sei, weil die Bildung der Salze mittelst des Anhydrids vor sich geht. Wenn man aber zahllose hypothetische Säuren und Säuremodificationen der einzelnen Salzreihen zum Grunde legt, z. B. Ueberjodsäuren von der Form

$$HJO_4,\ H_4J_2O_9,\ H_8J_2O_{11}$$

voraussetzen wollte, so überschreitet man, wie es scheint, nicht bloss das Gebiet der Thatsachen, sondern man macht Annahmen, die in Wahrheit gar nicht nothwendig sind. Hier gilt es, die Bildungsweise und das Verhalten der wasserfreien basischen und sauren Salze zu untersuchen, deren Studium in neuerer Zeit über Gebühr vernachlässigt ist.

LXIX.

Notizen.

1) Anwendung von Flechten zur Darstellung von Traubenzucker und Weingeist.

Der bekannte Gehalt des isländischen Mooses an Stärke nicht nur, sondern auch an einer sehr leicht angreifbaren Cellulose, welcher Berzelius eine Stellung zwischen Stärke und Cellulose einräumte, liess die Zusammensetzung auch anderer Flechtenarten in ähnlicher Weise nicht unwahrscheinlich erscheinen, obwohl Rochleder, Heldt, Knop und Schnedermann in Bezug auf die von ihnen untersuchten Flechten eine nicht angreifbare Cellulose darin anzunehmen scheinen.

S. Stenberg hat nun über einige Flechten, die in Schweden sehr reichlich vorkommen, Untersuchungen in

Digitized by Google

dieser Richtung unternommen und ist zu günstigen Resultaten gelangt (Oefvers. af Akad. Förhandl. 1868, No. 1, p. 17).

Die untersuchten Flechten sind isländische *(Cetraria island.)*, Mannflechte *(Evernia jubata,* Hoffm.*)* und Rennthierflechte *(Cladonia rangiferina,* Hoffm.*)*.

Zunächst versuchte der Vf., wie viel von dem durch Kochen mit verdünnter Säure entstehenden Traubenzucker aus der Stärke und ähnlicher Materie und wie viel aus der Cellulose herrühre. Zu diesem Zweck kochte er die Flechten zuerst wiederholt mit Wasser aus, presste ab und verwandelte das Colirte mittelst Säure in Zucker, welcher mit Kupferlösung titrirt wurde. Darauf behandelte er eine gleiche Menge der Flechte direct mit verdünnter Säure und titrirte wiederum. Der Mehrgehalt an Zucker im zweiten Fall kam auf Rechnung der Cellulose.

Es gaben

			im wässerigen Absud	in der Gesammtmasse an Traubenzucker
I.	5 Grm. lufttrockene	*Evern. jub.*	2,2 = 44 p.C.	3,67 = 73,4 p.C.
II.	5 „ „	*Cetrar. isl.*	2 = 40 „	3,6 = 72 „
III.	5 „ „	*Cladon. rang.*	0,2 = 4 „	3,4 = 68 „

also liefert aus ihrem Cellulosegehalt No. I 29,4 p.C., No. II 32 p.C. und No. III 64 p.C. Zucker.

In Bezug auf die günstigsten Bedingungen, unter denen diese Umwandlung geschieht, sind noch einige Proben rücksichtlich der zu gebrauchenden Apparate, in denen die Dampfkochung geschieht, zu machen. Unter den Säuren schien Schwefelsäure eben so gut wie Salzsäure sowohl bezüglich der Ausbeute wie der Kochzeit bei Anwendung gleicher Mengen zu sein. Es lieferte

	Kochzeit
Cladon. mit 50 p.C. $\dot{H}\ddot{S}$ von 1,84 spec. Gew. in 63 p.C. Zucker,	7,5 Stunden
Cladon. mit 25 p.C. $\dot{H}\ddot{S}$ von 1,84 spec. Gew. in 54 p.C. Zucker,	10,5 Stunden
Cladon. mit 12,5 p.C. $\dot{H}\ddot{S}$ von 1,84 spec. Gew. in 68 p.C. Zucker,	12 Stunden
Cladon. mit 50 p.C. HCl von 1,165 spec. Gew. in 60 p.C. Zucker.	5,75 Stunden

Digitized by Google

Kochzeit

Cladon. mit 25 p.C. HCl von 1,165 spec. Gew. in 9,5 Stunden 61 p.C. Zucker,

Cladon. mit 12,5 p.C. HCl von 1,165 spec. Gew. in 14,5 Stunden 66 p.C. Zucker.

Wahrscheinlich kann bei verlängerter Kochzeit die Quantität der Säure herabgemindert werden und wahrscheinlich kann auch neben der Säure die Kochzeit vermindert werden, wenn man zuerst die Säure nicht zu sehr verdünnt anwendet, die Masse zu einem grützeartigen Brei kocht und dann erst längere Zeit Dampf einleitet.

Traubenzuckersyrup lässt sich zwar aus dem Rohpräparat anfertigen, aber er behält auch nach Filtration durch Thierkohle einen herben unangenehmen Beigeschmack. Dagegen lässt sich derselbe sehr gut in Gährung versetzen und liefert einen Branntwein, der sich durch eigenthümlich mandelartigen Geruch und Geschmack auszeichnet und sich durch Kohle leicht und völlig entfuseln lässt.

Da die *Cladon.* und *Evernia* im nördlichen Schweden in überaus reichlicher Menge vorkommen, so wäre ihre Anwendung zur Branntweinerzeugung wohl zu empfehlen, insofern dadurch eine Anzahl weniger arbeitsfähiger Leute, namentlich Kinder, eine leichte Beschäftigung in der Einsammlung der Flechte erhielten.

---

2) Einwirkung der Pankreas auf Fette und Stärkemehl.

Die schon seit lange bekannte emulsirende Wirkung der Pankreas auf Fette hat H. Dobell zum Gegenstand genaueren Studiums gemacht und dabei folgendes Resultat erlangt (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 97, p. 200).

Unter allen Thieren wählte der Vf. die Tauben aus, deren eine grosse Menge zur Verfügung standen. Jede Pankreas wurde durchschnitten, der Hauptgang offen gelegt und sofort die Reaction mit Lakmuspapier geprüft, indem man es an die Drüsengallen andrückte, denn keine Pankreas enthielt Flüssigkeit. Von 40 Tauben, die je 10 auf einmal und zwar 2, 5, 9 Stunden und 2 Tage nach dem letzten Futter getödtet wurden, reagirte die Pankreas in allen Fällen sauer.

Digitized by Google

Dr. Collins beobachtete dagegen, dass in voller Verdauung nach reichlicher Fütterung die Pankreas der einen Serie Tauben alkalisch, die einer anderen Serie sauer reagirte. Wenn einige Zeit nach der Tödtung verflossen ist, reagirt der Saft stets sauer.

Die zerschnittene und zermalmte Pankreas gab mit Speck und Wasser eine dicke rahmige Flüssigkeit, die beim Stehen zu festem Teig von saurer Reaction erstarrte. Durch Muslin gepresst, erhielt man eine dicke Emulsion, welche schnell faulte.

Der Speck bestand vor dem Versuch aus Zusammenhäufung der gewöhnlichen nadeligen Krystalle der sogenannten Margarine, ohne Oelkügelchen und ohne Wasser, nach dem Zusatz von Pankreas trennte sich die Zusammenhäufung in einzelne Krystallnadeln, die mit Oelkügelchen in dem Wasser vertheilt waren. Den wesentlichen Unterschied zeigte diese Emulsion im Verhalten gegen Aether, welcher sie in zwei Theile schied. Die obere ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten kleine gesonderte Krystallnadeln und eine feine körnige Substanz, gleichmässig unter einander gemischt; diess pankreatisirte Fett bildete mit Wasser sofort eine dicke Emulsion, sauer reagirend und ohne Neigung zu faulen, ohne Oelkügelchen.

Die wässerige Lösung unter der Aetherschicht enthielt kein Glycerin.

Das pankreatisirte Fett entstand, indem 100 Th. Speck 6,5 Th. Wasser aufnahmen, und dasselbe gab beim Verseifen mit Bleioxyd 6,75 p.C. Glycerin und 146,25 p.C. Bleipflaster.

Die Pankreas bewirkt also eine Zertheilung der Fettagglomerate und eine solche Incorporation von Wasser, dass letzteres durch Aether nicht abscheidbar ist.

Die bekannte Wirkung der Pankreas, wonach sie Stärke in Traubenzucker umwandelt, bleibt nach der Emulsirung von Fett noch bemerkbar, aber schwächer, denn dieselbe Menge Pankreas, die 8 Th. Stärke umwandelt, kann nach der Sättigung mit Fett nur 2 Th. Stärke in Zucker überführen.

Wenn die Pankreas mit Wasser extrahirt wird und man mischt Malzpulver zu, so lässt sich eine trockene Masse er-

Digitized by Google

halten, welche die volle Wirkung der Pankreas beibehält und beliebig lange aufbewahrt werden kann, wenn man sie gegen Feuchtigkeit schützt. Der Vf. nennt dieses Präparat *Pankreatin.*

---

3) Silicoborocalcit, ein neues Mineral.

Unter den im Gyps von Windsor (Neuschottland) zahlreich vertretenen fremden Mineralien hat How schon früher borsaure Verbindungen, speciell Natroborocalcit und Kryptomorphit, hervorgehoben, jetzt giebt er die Beschreibung eines neuen borsäurehaltigen Minerals des *Silicoborocalcits* (Phil. Mag. [4] **35**, No. 234, p. 32).

Dieses Mineral findet sich sowohl im eigentlichen Gyps als im Anhydrit jener Localität — beide werden gemeinhin als Gyps (plaster) bezeichnet — und zwar die weichere Varietät im Gyps, die härtere im Anhydrit. Die letztere bildet weisse runde eiförmige Knoten von höchstens 2 Zoll Durchmesser, spröde und von glattem Bruch. Durchscheinend in dünnen Bruchstücken, als Pulver unter dem Mikroskop völlig krystallinisch und durchsichtig, wahrscheinlich von rhombischer Krystallform. Grösste Härte 3,5. Spec. Gew. 2,55.

Löthrohrverhalten: ähnlich dem des Natroborocalcits, aber mit dem Unterschied, dass die Flamme des letzteren anfangs gelb, die des Silicoborocalcits sogleich tief grün ist, und dass die Perle im Oehr des Platindrahts beim Natroborocalcit sich fortdauernd beim Blasen vermindert, beim Silicoborocalcit von demselben Volum bleibt.

In Salzsäure gelatinirt das neue Mineral, im Kölbchen decrepitirt es und giebt viel Wasser. Die Abwesenheit von Natron wurde direct, besonders durch Behandlung mit Flusssäure festgestellt. Die weiche Varietät des Minerals sieht wie ausgewittertes Glaubersalz aus, ist so weich wie zusammengebackenes Mehl und stiebt beim Hammerschlag auf das Muttergestein herum. Es hat das gleiche Verhalten wie das vorige, aber decrepitirt nicht.

Die Analysen ergaben für die harte Varietät (I) und die weiche (II) gleiche Zusammensetzung, entsprechend der Formel $\dot{C}a_4 \ddot{S}i_2 \ddot{B}_5 \dot{H}_5$.

Digitized by Google

	I.	II.	Ber.
Wasser	11,55	12,20	11,84
Kalkerde	28,90	28,85	28,69
Magnesia	Spur	Spur	—
Kieselerde . . .	15,19	14,64	15,25
Borsäure	(43,33)	(42,45) aus dem Verlust	44,22
Schwefelsäure . .	1,03	1,86	—

Unter den möglichen Combinationen der Aequivalente obiger Zusammensetzung zieht der Vf. diese vor $2\dot{C}aSi + 2(\dot{C}a\ddot{B}_2\dot{H}) + \dot{H}_3\ddot{B}$, d. i. eine Vergesellschaftung von Wollastonit, Kalkbiborat und Sassolin.

Der Gyps auf den Lagern von der Grafsch. Hants (Neu-Schottland) führt Natro- und Silico-Borocalcit, Glaubersalz, Kochsalz, Aragonit, Kalkspath, Selenit, Thon, Spur Kieselerde und Carbonate des Eisens und der Magnesia. Der Anhydrit derselben Localität führt Silicoborocalcit, Selenit, Aragonit oder Kalkspath, ein wenig Kieselerde und ebenfalls die letztgenannten Carbonate.

---

4) Ueber die schwefelsaure Magnesia des Stassfurter Abraumsalzes (Kieserit)

hat Dr. H. Grüneberg in Dingl. polyt. Journ. **189**, 238 Mittheilungen gemacht, von welchen Folgendes ein Auszug ist.

Das Stassfurter Abraumsalz enthält *schwefelsaure Magnesia;* es sind davon im Abraumsalz ungefähr 16 p.C. enthalten. Diese schwefelsaure Magnesia wurde bis vor 5 Jahren von sämmtlichen Chlorkalium-Fabriken Stassfurts vernachlässigt; sie wurde mit den übrigen Abfallsalzen (Kochsalz, Anhydrit etc.) auf die Halden geworfen.

Als die Firma Vorster und Grüneberg zu Stassfurt begann, sich mit der Darstellung des schwefelsauren Kalis aus den Abraumsalzen zu beschäftigen, musste man vor Allem darauf bedacht sein, die zu dieser Fabrikation erforderliche schwefelsaure Magnesia *rein* darzustellen; der Vf. erreichte diesen Zweck nach einem unten zu beschreibenden eigenthümlichen Verfahren, welches auf die Eigenschaft des Kieserits ($MgO,SO_3 + HO$) — der Form in welcher die schwefelsaure Magnesia vorkommt — begründet ist, in kaltem Wasser

Digitized by Google

sehr schwer löslich zu sein und darin durch Auflösung des die feinen Kieserit-Theilchen zusammenkittenden Kochsalzes zu einem feinen stärkemehlartigen Product zu zerfallen.

Das schwefelsaure Magnesia enthaltende Material wurde behufs Abscheidung des Kieserits in Macerationsbottichen auf feinen Sieben in Wasser gehängt; das Wasser löst daraus die löslichen Salze: Kochsalz, Chlorkalium, Carnallit, Chlorcalcium etc. und bildet mit denselben eine Lauge, während der in kaltem Wasser und zumal in der sich bildenden Kochsalzlauge fast unlösliche Kieserit durch die Maschen des Siebes auf den Boden der Macerationsgefässe fällt. Hier erstarrt derselbe nach einiger Zeit, indem sich ein Theil der schwefelsauren Magnesia in Bittersalz mit 7 Aeq. Wasser verwandelt, zu einer steinharten Masse, als welche er dann nach Ablassen der Lauge aus den Gefässen entfernt werden kann.

Die so erhaltene schwefelsaure Magnesia ist ziemlich rein und enthält nur ungefähr 3 p.C. Kochsalz.

Auf den Sieben bleiben grössere Kochsalzstücke und Anhydrit, sowie sonstige erdige Unreinigkeiten zurück.

Später sind diese einfachen Apparate verbessert worden, indem dieselben mit Schlämmcanälen verbunden wurden, in welche der unter den Sieben abgesetzte, noch nicht erhärtete Kieserit periodisch abgeschlämmt und hierdurch in noch reinerer Form erhalten wird.

In der ersten Zeit diente zur Darstellung des gereinigten Kieserits nur das kieseritreiche und kalifreie Material, welches bei der vom Vf. eingeführten mechanischen Separation des Abraumsalzes erhalten wird; später wurden hierfür die Rückstände der Chlorkalium-Fabrikation verwendet, welche nach dem Auskochen des Carnallits in den Lösegefässen verbleiben und noch den grössten Theil des ursprünglich im Abraumsalze enthaltenen Kieserits enthalten.

Die schwefelsaure Magnesia, wie sie nach obigem Verfahren gewonnen wird, stellt eine harte Salzmasse dar, welche für die Darstellung von schwefelsaurem Kali, sowie behufs Umwandlung in Bittersalz *heiss* gelöst und in letzterem Falle krystallisirt wird, wie diess von oben genannter Firma in grossem Umfange geschieht. Die gereinigte schwefelsaure

Digitized by Google

Magnesia ist aber für gewisse Industriezweige auch zu verwenden, ohne dass sie krystallisirt wird; es genügt, dieselbe zu calciniren und zu mahlen; und in der That findet auch diese calcinirte gemahlene schwefelsaure Magnesia, welche sich nunmehr in warmem Wasser leicht löst, bereits eine umfassende Verwendung. Die englische Baumwoll-Industrie ist es, welche sich derselben zur Appretur der Gewebe mit Vorliebe bemächtigt hat. Es ist nicht zweifelhaft, dass die schwefelsaure Magnesia Stassfurts diejenige, welche bisher aus Magnesit oder Dolomit mittelst Schwefelsäure dargestellt wurde, mit der Zeit vollständig verdrängen und daher auch hinsichtlich der schwefelsauren Magnesia dereinst Stassfurt den Weltmarkt beherrschen wird. Für verschiedene Industrien, z. B. für die obengenannte Baumwoll-Industrie, für das neue Zuckersaft-Scheideverfahren von Morgenstern, für das Tessié'sche Bleichverfahren, für die Landwirthschaft, ja selbst für die Telegraphie zur Herstellung constanter Batterien, ist sie bereits von hohem Interesse und zweifelsohne wird sich für dieses vorzügliche Material (eine schwefelsaure Magnesia von 80—90 p.C.) noch manche andere nutzenbringende Verwendung finden. Das Material wird von Vorster und Grüneberg in Stassfurt verhältnissmässig sehr wohlfeil abgegeben und ist in sehr bedeutenden Quantitäten zu liefern; nehmen wir an, es würden aus dem Abraumsalze 5 p.C. calcinirter schwefelsaurer Magnesia gewonnen, so können monatlich bei einer Production von 200,000 Ctr. Abraumsalzen, wie sie beide Werke, das preussische und anhaltinische Salzwerk jetzt aufzuweisen haben, 10,000 Ctr., jährlich also 120,000 Ctr. schwefelsaure Magnesia dargestellt werden. Es ist hiermit ein neuer Erwerbszweig der Stassfurter Industriellen geschaffen, welche bereits anfangen ihre alten Haldensalze zu lösen und abzuschlämmen.

Digitized by Google

LXX.

Die Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen.

Von

Heinrich Baumhauer.

In neuerer Zeit haben sich hauptsächlich die französischen Chemiker Violette und Jeannel, sowie Gernez und Lecoq de Boisbaudran mit der Frage nach den Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen beschäftigt. Sie gelangten jedoch theilweise zu so widersprechenden Resultaten, dass auch nach ihren Untersuchungen jene Frage noch als eine offene betrachtet werden musste.

Violette fand (1865), dass die Uebersättigung einer Glaubersalzlösung oberhalb — 8° C. (wo sie von selbst erstarrt) und im Vacuum nur durch ein Partikel des krystallisirten gleichnamigen Salzes aufgehoben werden kann. Daher verlieren diejenigen Körper, welche das Krystallisiren einer übersättigten Glaubersalzlösung bewirken, diese Eigenschaft durch die Berührung mit Wasser oder durch hinreichend langes Erwärmen auf 33,5—34° C. im luftleeren Raume, indem das mit 10aq. krystallisirende schwefelsaure Natron sich leicht in Wasser löst und bei 34° sein Krystallwasser verliert. An den übersättigten Bittersalzlösungen hatte Violette Beobachtungen gemacht, welche zu der Annahme zu berechtigen scheinen, dass nur die gewässerte schwefelsaure Magnesia (mit 7aq.) die Uebersättigung der Lösungen des gleichnamigen Salzes aufheben kann. Die Substanzen, welche eine übersättigte Bittersalzlösung zum Erstarren bringen, verlieren ihre Wirksamkeit erst bei 108° C. Nach Violette krystallisirt eine übersättigte Glaubersalzlösung nicht, wenn sie gegen den Zutritt des atmosphärischen Staubes geschützt wird. So z. B. in einem offenen Gefässe mit hin- und hergebogenem Halse.

Gernez machte mehrere wichtige Versuche in dieser Richtung. Er fand, dass eine übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron an der Luft durch senkrecht hineinfallenden Staub und daher um so eher erstarre, je ungehinderter der

Digitized by Google

Zutritt der Luft zu der Lösung sei, ja dass Staub in einer solchen Lösung überhaupt immer Krystallisation hervorrufe. Daraus schliesst Gernez, die Luft, welche die Krystallisation einer übersättigten Glaubersalzlösung bewirkt, enthalte sehr kleine Partikeln von Glaubersalz. Diese Ansicht, welche beim ersten Anblick frappiren mag, erhält viel Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, dass die bewegte Luft stets Natronsalz spurenweise mit sich führt. Gernez liess nun 1500 Liter Luft durch ganz reines Wasser streichen, welches hierauf mit Chlorbaryum Schwefelsäure- und im Spectralapparate Natron-Reactionen gab. Gewaschene und getrocknete Luft brachte eine übersättigte Glaubersalzlösung nicht mehr zum Krystallisiren. Ebenso verhielten sich die festen Körper. Durch Waschen und Trocknen der unlöslichen bei Staubabschluss, durch Umkrystallisiren der löslichen theils mit, theils ohne Chlorbaryum-Zusatz entzog Gernez ihnen sämmtlich diese Fähigkeit. Das Waschwasser der ersteren zeigte überdiess einen Gehalt an Schwefelsäure und Natron. Was den bekannten Versuch von Gay-Lussac angeht, dass eine in ein Glasrohr mit ausgezogener Spitze eingeschmolzene übersättigte Glaubersalzlösung beim Abbrechen der Spitze erstarrt, so bemerkt Gernez, dass dieser Versuch bei gehöriger Vorsicht unter zehnmal nur einmal gelinge und dass auch hier die bewegte Luft der Lösung Partikeln des Salzes zuführe, welche sich an der Oberfläche des Rohrs oder sonst wo befanden. Da auch salpetersaures Ammoniak in der Luft vorhanden ist, so krystallisiren auch seine übersättigten Lösungen an der freien Atmosphäre. Der von Gernez an verschiedenen Orten gesammelte Staub blieb auf die übersättigten Lösungen von kohlensaurem, essigsaurem, unterschwefligsaurem und phosphorsaurem Natron ohne Wirkung, brachte hingegen diejenigen des schwefelsauren Natrons und salpetersauren Ammoniaks zum Krystallisiren. Uebrigens können auch die in der Luft vorhandenen Salze mit der Zeit und den verschiedenen Orten bedeutend wechseln.

Gernez gelangte durch seine Versuche zu der Ueberzeugung, dass die von ihm untersuchten übersättigten Lösungen folgender Salze oberhalb einer gewissen Temperatur

Digitized by Google

nur durch eine Partikel derselben Substanz zur Krystallisation gelangen: schwefelsaures, kohlensaures, phosphorsaures, unterschwefligsaures und essigsaures Natron, salpetersaures Ammoniak, Kalialaun, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxydul. Gernez findet die Ursache verschiedener Erscheinungen bei übersättigten Salzlösungen in der Gegenwart von atmosphärischem Staube. Zieht man rasch und heftig das bedeckende Papier von einem Gefässe, welches mit einer übersättigten Glaubersalzlösung gefüllt ist, so erstarrt die Flüssigkeit; beim behutsamen Wegnehmen bleibt die Krystallisation aus. Gewöhnliches Oel bringt die übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron leicht zum Krystallisiren, während das mit Wasser gewaschene dazu nicht im Stande ist.

Bei der Darstellung übersättigter Lösungen ist nach Gernez in Betracht zu ziehen, dass sich leicht unveränderte Salztheilchen an den oberen Wandungen der Gefässe ansetzen und nachher auf irgend eine Weise in die Flüssigkeit gelangen können, wo sie die Ursache der Krystallisation werden. Die Erscheinung, dass manche übersättigte Lösungen allmählich wasserärmer, aber löslichere Salzmodificationen abscheiden, beobachtete Gernez ausser am Glaubersalz auch noch an dem Borax, dem phosphorsauren Natron, dem Zinkvitriol u. a. Die dabei sich bildenden Krystalle bleiben in der Lösung klar, werden jedoch trübe, sobald die eigentliche Krystallisation eintritt. Dabei gehen sie in die gewöhnliche Modification über. Der Hauptgegner der Ansichten von Violette und Gernez ist Jeannel, welcher glaubt, die Krystallisation übersättigter Lösungen an der Luft werde nicht herbeigeführt durch den in derselben enthaltenen Staub, indem das Vorhandensein von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Sauerstoff in der Atmosphäre die Gegenwart verschiedener Salze ausschliesse. Er machte nun eine Reihe von Versuchen, deren Resultat sich umkehrte, als Gernez sie später mit aller Vorsicht wiederholte. Dahin gehört: die angebliche Krystallisation einer übersättigten Lösung von weinsaurem Natron in einem luftleeren zugeschmolzenen Glasgefässe; die Krystallisation aller übersättigten Lösungen bei Luftabschluss durch Berührung mit den normalgesättigten

Digitized by Google

Lösungen derselben Salze; endlich der Einfluss der überwiegenden Oberfläche der Gefässe bei Luftzutritt, welcher die Krystallisation vollständig verhindern könne. Die letzte Behauptung widerlegte Gernez, indem er sich bei seinen Versuchen eines Kolbens bediente, welcher theilweise mit Glasscherben angefüllt war. In ihm erfolgte die Krystallisation genau so, wie unter gewöhnlichen Verhältnissen. Indess macht Jeannel auch noch folgendes geltend: Tropfen einer bei 33° C. gesättigten Glaubersalzlösung erkalten auf einer Glasplatte, ohne zu krystallisiren*). Dieselbe Lösung erhält sich in einer 3—4 Mm. weiten und theilweise gefüllten Glasröhre bei Luftzutritt sehr lange unverändert. Beim Verdunsten in der Sonne setzen sich Büschel eines nicht verwitternden Salzes, beim Eintrocknen bei 20° luftbeständige Dodekaëder ab. Eine übersättigte Alaunlösung trocknet in dünnen Schichten auf einer Glasplatte ein, ohne zu krystallisiren, in grösserer Menge verdunstend hinterlässt sie ein modificirtes Salz, welches sich allmählich in gewöhnlichen Alaun umsetzt. Ferner behauptet Jeannel (1866), die meisten übersättigten Lösungen (besonders die des Glaubersalzes) setzten beim Erkalten auf + 12° bei Luftabschluss Krystalle eines weniger löslichen Hydrats ab, die also ihren Ursprung nicht der Berührung mit einer Spur des gelösten Salzes verdanken. Zudem könne eine übersättigte Lösung von essigsaurem Natron durch Berührung mit einem beliebigen festen Körper (etwa einem Stückchen Papier) zum Krystallisiren gebracht werden**). Eine übersättigte Glaubersalzlösung krystallisire durch die Berührung mit einer gut gewaschenen und getrockneten Pipette***), eine übersättigte Lösung von weinsaurem Natron bei der Berührung mit einem Glasstabe, der mit siedendem und dann mit heissem Wasser gewaschen und hierauf ge-

*) Sollte diese Erscheinung nicht auf einem zufälligen Abhandensein von Staub beruhen, so wäre sie analog der Thatsache, dass viele Körper in kleinen Tropfen unter ihren Schmelzpunkt erkältet werden können, ohne zu erstarren. Man darf indess davon nicht auf das Verhalten grösserer Quantitäten schliessen wollen.

**) Vergl. hiermit No. 2 meiner unten beschriebenen Versuche.

***) Vergl. hiermit No. 9 meiner Versuche.

Digitized by Google

trocknet wurde. Die übersättigten Lösungen von salpetersaurem Kalk und Alaun krystallisiren nach Jeannel unter einer Glocke über Aetzkalk. Viele übersättigte Lösungen bleiben an feuchter Luft unverändert, während sie an trockner auch beim Abhalten des atmosphärischen Staubes Krystalle ausscheiden. Endlich bemerkt Jeannel, wasserfrei krystallisirende Salze bildeten keine übersättigten Lösungen. Ihre kochend gesättigten Lösungen krystallisirten stets im leeren Raume oder bei Luftabschluss durch Abkühlung.

Jeannel giebt folgende Erklärung der Krystallisationserscheinungen bei übersättigten Salzlösungen. Er sagt, der Einfluss der Gefässwandungen und der umgebenden feuchten Luft sei so gross, dass er die übersättigten Lösungen, welche aus besonderen Salzhydraten bestünden, erhalten könne. Durch die Berührung fester trockener Körper hingegen zerfielen in den meisten Fällen die flüssigen Hydrate wieder, was immer eintrete bei dem Contact mit einer Partikel des ursprünglichen Salzes.

Schliesslich bleibt mir noch Einiges zu erwähnen übrig aus den hierhergehörigen neuesten Arbeiten von Gernez und Lecoq de Boisbaudran*). Gernez fand, dass alle übersättigten Salzlösungen erstarren, wenn sie bis auf einen gewissen Punkt, welcher nach Umständen um einige Grade schwanken kann, erkältet werden. So erstarrt, wie schon früher gefunden wurde, die übersättigte Glaubersalzlösung bei — 8° C., die des essigsauren und unterschwefligsauren Natrons gleichfalls unter 0°, die des phosphorsauren Natrons und essigsauren Bleis bei gewöhnlicher Temperatur. In übersättigten Lösungen zerspringende Glasthränen bringen dieselben nicht zum Erstarren. Gernez sucht den Grund der von Jeannel beobachteten Krystallisation übersättigter Lösungen von Zinkvitriol u. a., sobald sie einige Zeit an freier Luft gestanden haben, im Wechsel der Temperatur und in einem Verdunsten der fraglichen Lösungen.

Lecoq de Boisbaudran dehnt den Einfluss übersät-

*) Sämmtliche in diesem Aufsatze angeführten Untersuchungen finden sich in dem Compt. rend. Jahrgang 1865 u. 1866.

Digitized by Google

tigter Lösungen noch auf andere Erscheinungen aus. Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Aetznatron scheiden sich nach ihm nur bei Luftzutritt Glaubersalzkrystalle aus. Auch durch Verdunsten einer normalen Glaubersalzlösung im Vacuum und bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine übersättigte Lösung, die nicht durch das sich etwa ausscheidende Salz, sondern nur durch eine Partikel von $NaO.SO_3 + 10aq.$ zum Krystallisiren gebracht wird. Lecoq de Boisbaudran giebt ausserdem an, dass die übersättigten Lösungen, wenn sie eine bestimmte Concentration besitzen, durch den Contact eines isomorphen Salzes krystallisirten, und dass auch krystallwasserfreie Salze im Stande seien, übersättigte Lösungen zu bilden.

Es kann nun nicht meine Absicht sein, die einzelnen angeführten Versuche einer eingehenden Kritik zu unterziehen, was auch bei den meisten mit grossen Schwierigkeiten verknüpft wäre. Ohne Zweifel wurden hier und da vereinzelte, so zu sagen zufällige Erscheinungen, vor denen man sich bei diesem Gegenstande ganz besonders zu hüten hat, für die gesetzmässige Regel ausgegeben. Sonst hätte man unmöglich zu so entgegengesetzten Resultaten gelangen können. Ich stelle im Folgenden die Ergebnisse meiner eigenen Versuche — welche theils Wiederholungen derjenigen von Violette, Jeannel, Gernez und Lecoq de Boisbaudran sind, theils auch, so viel mir bekannt ist, von mir zuerst angestellt wurden, — den geschilderten gegenüber, um die Frage nach den Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen ihrer Entscheidung möglichst zu nähern.

1) Eine heiss concentrirte (daher eigentlich noch nicht übersättigte) Lösung von essigsaurem Natron ist erst beim Erkalten auf 55° C. und von da ab weiter hinunter im Stande, Krystalle auszuscheiden. Nachdem die Krystallisation einer warmen Lösung bei 55° C. begonnen hat, steigt die Temperatur um ein paar Grade über 55°. Darauf erkaltet die Masse verhältnissmässig sehr langsam, während die Krystallisation fortschreitet.

2) Uebersättigte Lösungen von essigsaurem Natron wurden von einem in dieselben getauchten Papierstreifen gar

Digitized by Google

nicht afficirt. Auch erhielt sich eine solche Lösung bei der Berührung mit anderen trockenen Körpern, wie z. B. ein Glas- oder Holzstäbchen, ein Eisen- oder Messingdraht.

3) Entwässertes essigsaures Natron ist ohne Wirkung auf eine übersättigte Lösung desselben Salzes. Man kann eine sehr concentrirte übersättigte Lösung von essigsaurem Natron auf einer Glasplatte in Tropfen fast ganz zur Trockniss eindunsten lassen. Bringt man hierauf einen Krystall des normalen Salzes hinzu, so wandeln die Tropfen sich in die nämliche Modification um.

4) Eine übersättigte Lösung von essigsaurem Natron erhielt sich beim senkrechten Zutritt der Luft in einem Becherkolben vom 4. September bis zum 8. Oktober v. J. Die umgebende Luft war dabei durchgängig ruhig. Die mittlere Temperatur betrug in den ersten acht Tagen des Versuchs etwa 20° C., zur Zeit der Erstarrung 13°. Die feste Salzmasse, welche sich beim Erstarren gebildet hatte, war sehr trocken.

5) Wiederholte Versuche ergaben, dass die Erschütterung beim Zerspringen von Glasthränen in übersättigten Lösungen von unterschwefligsaurem Natron keine Krystallisation hervorruft. Diese Versuche wurden in der Weise angestellt, dass ein Blechcylinder, welcher an einem Ende geschlossen war, mit der heissen Lösung fast ganz angefüllt, und dann ein Kork mit dichtschliessend eingesteckter Glasthräne so aufgesetzt wurde, dass der in den Cylinder hineinragende Kopf der Glasthräne von der Lösung möglichst unberührt und daher kalt blieb. Der Cylinder wurde nach dem Erkalten der Lösung umgedreht und der Schwanz der Glasthräne von aussen abgebrochen.

6) Mehreremal erstarrten übersättigte Lösungen von unterschwefligsaurem Natron, welche in überdeckten oder zugebundenen Kolben sich befanden, bei etwa 0° C. zu einer krystallinischen eisartigen Masse. Warf ich hierauf einen normalen Krystall desselben Salzes auf die feste Oberfläche, so wurde die ganze Masse weiss und undurchsichtig, welcher Process von dem Berührungspunkte des hinzugebrachten Krystalls ausging. Es hatte das Salz also eine andere als die

Digitized by Google

gewöhnliche Krystallform angenommen und ging darauf in letztere über. Bei diesem Uebergange wurde stets eine, wenn auch geringe Wärmemenge frei. Die beschriebene aussergewöhnliche Erstarrung muss indess von der Concentration und anderen Verhältnissen abhängig sein, da man sich mit Leichtigkeit solche Lösungen darstellen kann, welche noch unterhalb — 10° C. vollkommen flüssig bleiben.

7) Eine in ein weites Glasrohr eingeschmolzene übersättigte Lösung von schwefelsaurer Magnesia krystallisirte erst bei — 25° C. Die Erstarrung ging von einem oder mehreren Punkten aus, bis sich die ganze Lösung in einen weissen undurchsichtigen Körper verwandelt hatte. Mehrere Versuche schienen zu der Ansicht zu berechtigen, dass die hierbei auftretenden Formationen dem hexagonalen Systeme (Dihexaëder, Geradendfläche) angehörten, was jedoch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden konnte. Hatte die Krystallisation begonnen, so pflanzte sie sich auch dann über die ganze Lösung fort, wenn man dieselbe aus der Kältemischung herausnahm, wobei sich zuletzt mehr durchscheinende gewöhnliche Bittersalznadeln zu bilden schienen.

8) Eine übersättigte Glaubersalzlösung erhält sich, wenn die Oeffnung des Gefässes mittelst eines Korkes in eine hin- und hergebogene Glasröhre ausläuft. Doch scheidet sich leicht eine ziemlich grosse Menge eines unten beschriebenen Hydrats aus, ohne dass die ganze Lösung erstarrt.

9) Eine übersättigte Glaubersalzlösung erstarrt nicht durch Berührung mit einem sorgfältig mit heissem und darauf mit kaltem Wasser gewaschenen und dann getrockneten Glasstabe.

10) Aus in Glasröhren von verschiedener Weite eingeschmolzenen übersättigten Glaubersalzlösungen schieden sich nach einiger Zeit fast immer Krystalle eines anderen Hydrats, als $NaO.SO_3 + 10aq.$, aus, welche vielleicht die Formel $NaO.SO_3 + 7aq.$ besitzen. Die Masse derselben wächst allmählich, doch können sie anfangs so klein sein, dass man wohl nie ganz sicher ist, eine von ihnen freie Lösung zu haben. Eine übersättigte Glaubersalzlösung, welche in ein Glasrohr von 12 Mm. Weite eingeschmolzen war, wurde bis auf + 3° C.

Digitized by Google

erkältet und schied etwa $^1/_8$ ihres Volumens als eben genannte Krystalle aus, die allmählich wuchsen und von feingestreiften Flächen begränzt waren. Bei — 3° bis — 4° C. hatte sich schon beinahe die Hälfte des Volums in solche Krystalle verwandelt. Andere übersättigte Glaubersalzlösungen zeigten dasselbe Verhalten.

11) Eine übersättigte Glaubersalzlösung erstarrt vollständig zu Krystallen von $NaO.SO_3 + 10aq.$ beim Erkalten auf — 7° bis — 8° C. Der Erstarrungspunkt schwankt etwas mit der Concentration der Lösungen.

12) In den Boden einer unten geschlossenen Glasröhre von 12 Mm. Weite wurden zwei Platindrähte so eingeschmolzen, dass sie nach innen nur wenig von einander abstanden. Nachdem die Röhre mit einer übersättigten Glaubersalzlösung zur Hälfte gefüllt worden war, wurde die Oeffnung zugeschmolzen und die äusseren Enden der Platindrähte mit den Polen von vier Platinzinkelementen verbunden. Der hindurchgeleitete elektrische Strom rief wohl an beiden Polen Gasentwickelung, jedoch keine Krystallisation hervor.

13) An verschiedenen Orten gesammelter Staub zeigte unter 80—700facher Vergrösserung mehrere durchscheinende salzähnliche Körper, von denen einzelne eine regelmässige Form zu besitzen schienen. Der untersuchte Staub brachte übersättigte Glaubersalzlösungen stets zum Krystallisiren.

14) Es wurde von Schränken in einem Wohnhause eine grössere Menge Staub gesammelt. Derselbe wurde mit destillirtem Wasser ausgezogen. Der Auszug gab nach dem Ansäuern durch Salzsäure mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag. Ebenso liess sich in der Lösung die Gegenwart von Natron nachweisen. Eine Probe des ursprünglichen Staubes brachte eine übersättigte Glaubersalzlösung zum Erstarren.

15) Eine andere Portion Staub, wovon eine Probe sowohl eine übersättigte Glaubersalzlösung, wie auch eine solche von unterschwefligsaurem Natron (die letztere vielleicht, weil in einem der Sammelstätte des Staubes nahegelegenen Raume in einer Kiste unterschwefligsaures Natron aufbewahrt wurde) zum Erstarren brachte, wurde kalt sorgfältig ausgewaschen

Digitized by Google

und über Schwefelsäure getrocknet. Durch diese Behandlung verlor der Staub seine Wirkung auf übersättigte Lösungen von schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Natron.

16) Die Untersuchung einer Quantität (zu diesem Zwecke und zur Controlle der Angaben der französischen Chemiker) in Paris gesammelten und mir zugesandten Staubes (der sich dort fern von allen Chemikalien auf Schränken abgelagert hatte) ergab folgende Resultate: Der Staub enthielt als in Wasser lösliche Bestandtheile neben wenig organischer Substanz Schwefelsäure, Natron etc. Er brachte eine übersättigte Glaubersalzlösung zum Krystallisiren. Eine übersättigte Lösung von unterschwefligsaurem Natron hingegen brachte er nicht zum Erstarren. Wenigstens geschah diess nicht bei einigen sorgfältigen Versuchen. Auch eine übersättigte Lösung von essigsaurem Natron erhielt sich bei der Berührung mit dem pariser Staube unverändert.

17) Eine übersättigte Glaubersalzlösung wurde auch durch (bei sorgfältigem Staubabschluss) verwittertes Glaubersalz zum Krystallisiren gebracht. Es ist dieser Versuch desshalb wichtig, weil das schwefelsaure Natron offenbar nur im verwitterten Zustande in dem atmosphärischen Staube enthalten sein kann.

18) Krystalle ganz reinen Bittersalzes brachten die übersättigten Lösungen des isomorphen Zinkvitriols zum Krystallisiren.

Bevor ich nun zum Schlusse eine Regel aus meinen Versuchen ableite, muss ich die Frage nach den Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen näher präcisiren. Ich nehme dabei von der Erstarrung durch Kälte, welche, wie mir scheint, bei verschiedener Temperatur, verschiedenem Drucke u. s. w. variirende Resultate bezüglich der Krystallform haben kann, Abstand, ebenso von dem Eintrocknen der Lösungen. Hingegen möchte ich bestimmen, unter welchen Einflüssen eine übersättigte Salzlösung plötzlich, oberhalb des Erstarrungspunktes durch Kälte und abgesehen von einer Verdunstung, in der ursprünglichen und normalen Krystallform des gelösten Salzes erstarrt. Diese Einflüsse beschränken sich, wie ich glaube, lediglich auf die Berührung mit einer

Digitized by Google

Partikel des krystallisirten (beim Glaubersalze auch des verwitterten) gleichnamigen oder eines isomorphen Salzes. Die Versuche Jeannel's möchten kaum geeignet sein, diese Ansicht zu widerlegen.

LXXI.

Ueber eine neue krystallisirte Modification der Kieselsäure.

Von

Prof. G. vom Rath.

(Im Ausz. a. d. Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. April 1868.)

Die Kieselsäure ist bisher mit Sicherheit in zwei verschiedenen Zuständen bekannt gewesen, einem krystallinischen und einem amorphen. Die krystallinische Kieselsäure bildet den Quarz; in diesem Zustande besitzt sie das spec. Gew. 2,6. Der amorphen oder unkrystallinischen Kieselsäure kommt das niedere spec. Gew. 2,2 bis 2,3 zu. Die amorphe Kieselsäure erscheint in der Natur als Opal und Hyalith; aus dieser Modification besteht ferner die geschmolzene Kieselsäure, sowie die bei Hochofen-Processen, wahrscheinlich mit Wasserdämpfen, verflüchtige Kieselsäure, endlich die Kieselsäure der organischen Gebilde.

Herr Jenzsch suchte zu beweisen, dass die krystallisirte Kieselsäure mit dem hohen specifischen Gewicht dimorph sei und ausser in der hexagonal-rhomboëdrischen Form des Quarzes auch im triklinen System als „Vestan" erscheinen könne (Pogg. Ann. **105**, 1858); ferner, dass es auch eine amorphe Kieselsäure mit dem hohen spec. Gew. 2,6 gäbe (Pogg. Ann. **126**, 1866). Diese Angaben des Herrn Jenzsch scheinen indess nicht vollkommen erwiesen zu sein, und demnach allgemeine Anerkennung nicht gefunden zu haben.

Die bisher niemals bezweifelte Annahme, dass die Kieselsäure mit dem niedrigen spec. Gew. 2,2—2,3 nur amorph erscheine, ist indess irrig; indem es jetzt gelungen ist, eigen-

Digitized by Google

thümliche und neue Krystalle aufzufinden, welche wesentlich nur aus Kieselsäure von jenem geringen Gewichte bestehen. Das Vorkommen dieser neuen krystallinischen Modification der Kieselsäure bietet insofern ein gewisses geologisches Interesse dar, als die Krystalle auf einem echt vulkanischen Gesteine aufgewachsen sind in Begleitung solcher Mineralien, für welche eine Entstehung durch Sublimation nachgewiesen ist.

Die Krystalle sind farblos und wasserhell, mit glatten und glänzenden Flächen. Die Bestimmung derselben wurde durch ihre geringe Grösse, welche kaum 1 Mm. erreicht, etwas erschwert. Die Formen erhalten durch die fast ausnahmslos herrschende Zwillings- und Drillingsbildung ein ganz eigenthümliches Ansehen, welches sich mit bereits bekannten Krystallformen kaum vergleichen lässt. Der Name *Tridymit*, welcher für das neue Mineral vorgeschlagen wird, bezieht sich auf die durchaus herrschende Drillingsverwachsung desselben.

Das Krystallsystem des Tridymits ist hexagonal, doch mit ganz verschiedenen Axendimensionen und anderer Ausbildung als beim Quarz. Die Grundform ist ein Hexagondodekaëder, welches in den Endkanten misst 127° 35′, in den Seitenkanten 124° 4′, woraus das Verhältniss der Verticalaxe zu einer Nebenaxe folgt = 1 : 0,61312. Ausser der Grundform $p = (a : a : \infty a : c)$ wurden an den Krystallen des Tridymits noch mehrere Formen bestimmt.

Einfache Krystalle kommen bei dem Tridymit fast gar nicht vor, vielmehr sind dieselben fast immer zu Zwillingen und noch häufiger zu Drillingen verbunden. Das Original giebt genaue krystallographische Beschreibung und Abbildung der Krystalle.

Der Tridymit besitzt eine nicht sehr deutliche Spaltbarkeit parallel der Basis, der Bruch ist muschelig; durchsichtig und farblos; durch theilweise Verwitterung weiss werdend; glasglänzend, auf der Basis perlmutterglänzend. Kleine geschliffene Platten des Minerals verhielten sich unter dem polarisirenden Mikroskope wie optisch einaxige Krystalle, d. h. war die Platte parallel der Basis geschliffen, so zeigte

Digitized by Google

sich beim Drehen der Nikols nur ein Wechsel von hell und dunkel; war aber die Ebene der Platte mehr oder weniger parallel der Hauptaxe, so zeigten sich die lebhaftesten Farben beim Drehen der Nikols. Die Kleinheit der Krystalle und ihre stete Verwachsung machten weitere optische Untersuchungen unmöglich. Der Strich ist weiss. Die Härte gleich Quarz oder fast gleich Quarz, das specifische Gewicht wurde bei 15° bis 16° C. in drei mit verschiedenen Proben angestellten Versuchen gefunden = 2,326; 2,312; 2,295. Zu den mit grösster Sorgfalt angestellten Wägungen standen nur Mengen von 0,2 bis 0,7 Grm. zur Verfügung; unter welchen Umständen jene Uebereinstimmung wohl als eine genügende erachtet werden muss. Herr Dr. Bettendorf bestimmte gleichfalls das specifische Gewicht des Tridymit mit Hülfe des Pyknometers bei 18,7° C. = 2,282. Das Gewicht der neuen Krystalle stimmt demnach überein mit demjenigen des geschmolzenen Quarzes oder eines fast wasserfreien Opals. Vor dem Löthrohr ist der Tridymit unschmelzbar. Mit Soda schmilzt das Pulver unter Aufschäumen zu einer klaren Perle; auch mit Borax geschmolzen, entsteht ein klares Glas; während das Pulver in der Phosphorsalzperle ungelöst bleibt. Die nach dem Schmelzen mit Soda erhaltene Masse löst sich leicht und vollständig in Wasser auf. Wenn das Mineralpulver mit Wasser übergossen wird und in dieses Flusssäure-Dämpfe geleitet werden, so entsteht bald eine klare Lösung, welche nach dem Abdampfen nur äusserst geringe unwägbare Mengen von Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia und Alkalien zurücklässt. In einer kochenden gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron löst sich das Mineralpulver vollständig auf.

Zur quantitativen Analyse wurden die Krystalle im Stahlmörser gepulvert und mit kohlensaurem Natron geschmolzen.

Zwei Versuche ergaben folgende Resultate:

Kieselsäure . . .	96,1	95,5
Eisenoxyd . . .	1,9	1,7
Thonerde und Magnesia .	1,3	1,2
Glühverlust . . .	0,66	0,66
	99,96	99,06

Digitized by Google

Die Analyse mit Fluorwasserstoffsäure, zu welcher 0,200 Grm. verwandt wurden, ergab 0,006 Grm. neutrale schwefelsaure Alkalien, und zwar konnte neben Natron eine kleine Menge von Kali nachgewiesen werden. Die beiden obigen Analysen beweisen, dass der Tridymit wesentlich nur aus Kieselsäure besteht. Das Eisenoxyd, welches die Analysen aufweisen, rührt zum grösseren Theil von dem Stahlmörser her, in welchem die Krystalle gepulvert wurden. Denn trotz der Anwendung des Magnetstabs blieb eine kleine Menge Eisen in dem zu analysirenden Pulver zurück. Der Gehalt an Thonerde, Magnesia, Alkalien, sowie die kleinere Menge des Eisenoxyds erklärt sich aus der Thatsache, dass die sehr kleinen Krystalle nicht vollkommen rein von der Gesteinsmasse zu erhalten sind, auf welcher sie aufgewachsen.

Die den Tridymit begleitenden Mineralien sind Eisenglanz und Hornblende. Wenngleich häufig der Tridymit auf dem Eisenglanze sitzt, so findet sich zuweilen auch der umgekehrte Fall; die röthlichgelben Nadeln der Hornblende sind sehr häufig durch die Krystalle des Tridymits hindurchgewachsen. Alle drei sind ungefähr gleichzeitiger und gleichartiger Entstehung, welche im vorliegenden Fall unzweifelhaft durch Sublimation erfolgte. Auch am Vesuv, wie am Eiterkopfe bei Andernach finden sich Eisenglanz und Hornblende (oder Augit) als Erzeugnisse vulkanischer Fumarolen.

Der einzige bisher bekannte Fundort des Tridymits ist der Berg San Cristobal bei Pachuca (Mexico), und zwar sind die Krystalle auf den Spalten und Klüften eines Trachyts aufgewachsen. Der Trachyt vom Cerro San Christobal ist fast dicht und enthält in einer eigenthümlich gefleckten rothbraunen Grundmasse spärliche ausgeschiedene Krystalle eines triklinen Feldspaths und von Augit, sehr selten ein Quarzkorn. Unter dem Mikroskop erscheint die Grundmasse als ein Gemenge eines feldspathähnlichen Minerals, ferner von Augit, Hornblende und Magneteisen. Das spec. Gew. dieses Gesteins ist 2,685 (bei 16° C.), und die chemische Zusammensetzung (unter der Voraussetzung dass alles vorhandene Eisen als Oxyd beberechnet wird) folgende:

Digitized by Google

Kieselsäure	61,03
Eisenoxyd	8,25
Thonerde	16,08
Kalkerde	7,33
Magnesia	3,26
Kali	2,30
Natron	2,66
Glühverlust	0,29
	101,20

Die Trachytstücke, auf welchen ich den Tridymit aufgefunden habe, verdanke ich der gütigen Mittheilung des Herrn Geh. Bergrath Burkart und Dr. A. Krantz hierselbst. Nach Europa waren jene Gesteine gesandt worden durch Herrn Ant. del Castillo in Mexico.

LXXII.

Mineralanalysen.

I.

Aus dem Bericht Igelström's über seine Beobachtungen auf einer mineralogischen Reise durch Schweden entnehmen wir einige seiner Analysen von Mineralien (Oefvers. af Akad. Förh. 1868, p. 29).

Der Glimmerschiefer bei Tvärån (Kirchspiel Ostmark, District Ober-Fryksdal in Wermland) schliesst Lager einer Bergart ein, die aus einem grünen chloritischen und einem weissen margaritähnlichen Mineral besteht.

Das grüne Mineral besteht aus

$\ddot{S}i$	37,11
$\ddot{A}l$	21,13
$\dot{F}e$	20,00
$\dot{M}n$	Spur
$\dot{M}g$	14,03
$\dot{H}$	7,83

und entspricht der Formel $\dot{R}_3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i + 2\dot{H}$.

Der Vf. nennt es *Epiphanit*.

Es ist also von der Zusammensetzung des Eukampits + 1 At. Wasser.

Das margaritähnliche Mineral besteht aus

Digitized by Google

Si	40,09	mit Sauerstoffgehalt	21,37	
Äl	44,18	„ „	20,67	
Ca	9,76	„ „	2,78	4,62
Mg	4,60	„ „	1,84	
H	1,32			

Im Horrsjöberg des Neukirchspiels (District Elfdal), welcher so manche seltene Mineralien birgt, fand der Vf. in einem titanhaltigen Glimmerschiefer *Steinmark* von der Zusammensetzung

Si	50,26
Äl	36,77
H	12,91

und ein glimmerähnliches weisses Mineral, die Klüfte in derben Kyanitmassen ausfüllend, welches sich als *Damourit* auswies. Seine Zusammensetzung war

Si . . .	43,41
Äl . . .	35,17
K und Na	10,90
Fe . . .	4,62
Mg . .	1,40
H . . .	4,50

Der ebendaselbst vorkommende *Pyrophyllit* hatte die Zusammensetzung

Si	59,86
Äl	33,44
Fe	0,77
Mg	0,44
Ca	Spur
H	7,46

also übereinstimmend mit dem sibirischen und entsprechend der Formel $\dot{\text{Ä}}\text{l}\ddot{\text{S}}\text{i}_2 + \dot{\text{H}}$.

II.

Aus den Mittheilungen von Forbes über englische Mineralien entnehmen wir auszugsweise Folgendes (Phil. Mag. [4] **35**, No. 236, p. 171).

Eisennickelsulfuret. Dieses bei Schloss Invorary (Argyleshire) vorkommende Mineral war derb, spröde, undurchsichtig, körnig — halbkrystallinisch im Bruch, Farbe hellbronzebraun, Strich grauschwarz. Härte = 3,5. Spec. Gew. = 4,5.

Digitized by Google

An der Luft allmählich verwitternd. Im Kölbchen erhitzt meist unverändert, bisweilen Schwefelsublimat gebend. Auf Kohle leicht schmelzbar zu bronzegelber Kugel, mit Borax Eisenreaction und eine Kugel von Schwefelnickel, weiterhin natürliche Nickelreaction. Kobalt vorhanden, aber nur mittelst Plattner's Arsenverfahren zu entdecken.

Die Analyse ergab

Schwefel	37,50
Eisen	49,97
Nickel	11,17
Magnesia	0,96
Unlösliches	0,24
Kobalt, Kupfer . . .	Spur

nach Abzug des Beigemengten

Schwefel	38,01
Nickel	11,33
Eisen	50,66

entsprechend entweder $5FeS + NiS$ oder besser $5(Fe_7S_8) + NiS$.

Ein Gemenge von Magnetkies mit Eisennickelkies scheint es nicht zu sein, denn das fein gepulverte Mineral wurde *gänzlich* vom Magnet gezogen. Man mag es daher wegen seiner Homogenität für ein besonderes Mineral halten.

Aehnlich bot sich in anderen nickelführenden Magnetkiesen eine andere Species mit etwa 4 p.C. Nickel dar, die gleichfalls eine bestimmte Verbindung (vielleicht $15(Fe_7S_8) + NiS$) zu sein schien.

Häufig trifft man auf diesem bronzefarbigen Mineral runde mehr oder weniger ($^1/_{16}$—$^1/_2$ Zoll) grosse messinggelbe Flecken an, welche aus Schwefelkies bestehen. Nach langer Zeit war der Magnetkies zerfallen, während der Schwefelkies unzersetzt blieb. Es wurde letzterer untersucht und gefunden spec. Gew. = 4,93.

Zusammensetzung

Schwefel	49,32
Eisen	45,73
Nickel	1,99
Kobalt	1,24
Kupfer	1,18
Unlösliches	0,06

Digitized by Google

Vergleicht man diese Analyse mit dem aufs innigste diesem Kies verwachsenen Magnetkies, so stellt sich die auffallende Thatsache heraus, dass fast alles vorhandene Kobalt in dem Schwefelkies, fast alles vorhandene Nickel im Magnetkies enthalten ist. Wo wie beim Erz von Craigmuir die messinggelben Flecken nicht existiren, findet sich das Kobalt in dem nickelhaltigen Magnetkies. Damit stimmt folgende merkwürdige Beobachtung überein: vor einigen Jahren schmolz auf einem norwegischen Nickelwerk, welches aus Magnetkiesen einen Regulus (bestehend aus Schwefel, Eisen, Nickel und Kupfer) erzeugt, eine beträchtliche Menge dieses Regulus durch die Sohle des Ofens und blieb zwischen ihr und dem Fundament lange Zeit liegen, geschützt gegen Oxydation und bei einer seinem Schmelzpunkt untergeordneten Temperatur. Nach einigen Monaten fand sich bei der Reparatur des Ofens dieser Regulus auf seltsame Weise verändert vor, er war nicht mehr eine geflossene homogene Masse, sondern bestand aus einer Menge kleiner runder Concretionen von $^1/_{16}$—$^1/_2$ Zoll Durchmesser, ähnlich einem Erbsenstein, von denen es bedauert werden muss, dass sie nicht analysirt wurden.

Einige hundert Proben von Schwefelkies und Magnetkies, aus verschiedenen Localitäten entnommen, zeigten, dass im ersteren äusserst selten Nickel vorkam, wenn nicht Magnetkies sein Begleiter war, dass er dagegen sehr häufig Kobalt enthielt, und das Umgekehrte stellte sich für den Magnetkies heraus.

Mit dem erwähnten Mineral von Invorary stimmt eines von Craigmuir (am Loch Fyne) von 4,602 spec. Gew. nahe überein. Es enthielt

Schwefel	37,99
Eisen	50,87
Nickel	10,01
Kobalt	1,02
Arsen	0,04
Kupfer	Spur
Gangart	0,38

Gersdorffit (Amoibit, Nickelarsenglanz), fand sich in der Craigmuir-Grube in schmalen Schnüren den Nickel-Magnet-

Digitized by Google

kies durchsetzend. Undeutliche Krystalle von weissem bis grünweissem Metallglanz, Bruch körnig, Pulver schwarzgrau, Härte 3,75, spec. Gew. 5,65—5,49.

Im Kolben decrepitirt das Mineral und giebt ein Sublimat von röthlichgelbem Schwefelarsen, ähnlich im offenen Rohr nebst weissem Anflug und schwefliger Säure. Geröstet und mit Borax Reactionen für Eisen und Nickel, bei Zusatz von Gold Reaction auf Kobalt.

Zwei Analysen lieferten folgendes Resultat:

Arsen	34,45	35,84	(als $\dot{M}g_3\ddot{A}s$ bestimmt)
Schwefel	20,01	19,75	(als $\dot{B}aS$ bestimmt)
Nickel	21,59	23,16	(getrennt einmal durch $\dot{B}a\ddot{C}$, das anderemal durch Behandlung der Sulfurete mit Salzsäure)
Eisen	13,12	11,02	
Kobalt	6,32	6,64	
Mangan	0,33	0,33	
Kupfer	Spuren		
Magnesia	0,66	0,66	
Unlösliches	2,71	2,60	

So weit wie die bisherigen Analysen des Gersdorffits von der für ihn angenommen Formel $Ni(SAs)_2$ abweichen, so ist es auch mit den obigen der Fall. Diese ähneln am meisten denen des Minerals von Schladming, welches ebenfalls durch einen wesentlich zu geringen Gehalt an Arsen sich auszeichnet.

LXXIII.

Ueber die Einwirkung des Schwefels auf schwefelsaures Eisenoxydul.

Von

Franz Stolba.

Ich habe früher (dies. Journ. **99**, 54) ein Verfahren beschrieben, schweflige Säure durch Einwirkung des Schwefels auf gewisse entwässerte Sulfate, namentlich Eisenvitriol, zu gewinnen. Da ich seither von dieser Methode sehr oft Gebrauch gemacht habe, fand ich zunächst, dass der verbleibende Rückstand nur unter besonderen Verhältnissen Schwefeleisen, und demnach zur Entwickelung von Schwefelwasser-

Digitized by Google

stoff geeignet sei, dass ferner auch der dabei stattfindende chemische Process nicht so einfach sei, wie ich angegeben. Diese Widersprüche veranlassten mich, den Process näher zu studiren.

Die Mischung von 1 Theil Schwefel mit 2,4 Th. reinen entwässerten Eisenvitriols wurde bei wechselnder Temperatur erhitzt.

Die Erhitzung wurde je nach Bedarf entweder während der (lebhaften) Entwickelung der schwefligen Säure oder nach deren Aufhören unterbrochen und der Rückstand gleich nach dem Erkalten gemengt, zerrieben und in trockenen und wohlverschliessbaren Gefässen aufbewahrt. Er wurde meist sogleich der Analyse und der mikroskopischen Untersuchung unterworfen.

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt. Eine gewogene Menge, meist 0,5 bis 1,0 Grm., wurde bei Luftzutritt in einem Platintiegel zunächst bei schwacher Rothgluth und hernach bei der heftigsten Rothglühhitze geröstet. Hierbei beobachtete ich stets die Bildung starker Nebel von wasserfreier Schwefelsäure und zwar am deutlichsten bei *schwacher Rothgluth.* Durch diese Behandlung, welche je nach dem Quantum 1—2 Stunden erfordert, wird der Rückstand in schön rothes *reines Eisenoxyd* verwandelt, dessen Gewicht bald constant blieb.

Aus der Quantität dieses Eisenoxyds lässt sich der Eisengehalt des Rückstands berechnen. Ein anderer Theil wurde im *Wasserbade* mittelst reiner Salpetersäure oxydirt und in Auflösung gebracht. In dieser wurde die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum etc. gefällt. Aus dem Gewichte des erhaltenen reinen schwefelsauren Baryts wurde der *Schwefel* berechnet.

Ein dritter Theil wurde mit Wasser und Salzsäure anhaltend gekocht und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt. Hierbei entwickelt sich stets etwas Schwefelwasserstoff und es blieb ein Rückstand von Doppeltschwefeleisen.

Ein vierter Theil endlich wurde mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser unter öfterem Rühren einige Stunden behandelt und das Filtrat mit Chamäleon gemessen. Hierbei

Digitized by Google

wurde sorgfältig darauf geachtet, ob sich kein Schwefelwasserstoff entwickele, in welchem Falle die Bestimmung mit Chamäleon unbrauchbar gewesen wäre.

Aus den erhaltenen Zahlenangaben lässt sich nun *zunächst* leicht berechnen, wie viel Procent Eisen, Schwefel und Sauerstoff (diesen durch Differenz) der Rückstand enthalte.

Auch über die im Rückstande etwa enthaltene Menge unzersetzten Eisenvitriols lässt die Analyse keinen Zweifel. Dagegen ist es schwierig zu entscheiden, in welchen Verbindungsformen die alsdann restirenden Eisen, Schwefel und Sauerstoff vorkommen, und hier bietet das chemische Verhalten eben so wenig Anhaltspunkte wie die physikalischen Eigenschaften.

Dieses Allgemeine vorausgesetzt, wird das Specielle bei den einzelnen Versuchen zu besprechen sein.

I. Versuch. Bei diesem befand sich die Mischung in einer engen, 6 Zoll langen, mit einem Gasleitungsrohr abgesperrten Eprouvette. Dieselbe wurde um ihre Achse gedreht, während das Gemische der Hitze einer einfachen Spirituslampe ausgesetzt blieb. Diese ward nicht bis zum Glühen gesteigert und reichte eben aus, um den überschüssigen Schwefel zu verdampfen. Sobald sich aus der erhitzten Masse kein Schwefeldampf weiter entwickelte, stellte ich die Erhitzung ein, obgleich noch sehr viel schweflige Säure frei wurde. Nach dem vollständigen Erkalten und Entleeren der erhitzten Masse mengte man selbe sehr gut, um sie ganz gleichförmig zu erhalten und schritt gleich zur näheren Untersuchung derselben. Der Rückstand stellte ein sammtschwarzes Pulver dar und besass den Geschmack des Eisenvitriols. Unter dem Mikroskope konnte neben einer schwarzen Masse noch viel unzersetzt gebliebener Eisenvitriol erkannt werden. Die schwarze undeutlich wahrnehmbare Masse zeigte im gedämpften Lichte ein deutliches Schimmern und war in hohem Grade magnetisch. Säuren lösten in der Kälte Eisenvitriol auf, sonst war keine weitere Einwirkung zu bemerken; beim Kochen mit Salzsäure entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff und es blieb ein Rückstand von Doppeltschwefeleisen. — Die in der salzsauren Lösung gefundene Schwefelsäuremenge passte voll-

Digitized by Google

kommen zu der von dem schwach sauren Auszuge verbrauchten Chamäleon-Quantum, so dass sich mit Sicherheit ergab, der Rückstand enthalte bloss wasserfreien Eisenvitriol und kein schwefelsaures Eisenoxyd, und zwar nicht weniger als 50,84 p.C. desselben. Berechnet man die noch verbleibenden Mengen von Eisen und Schwefel auf Procente, so verbleibt noch ein Rest, der nur Sauerstoff sein kann, weil kein anderer Körper vorhanden ist. — Das vorhandene Product kann nun entweder ein mechanisches Gemenge von Sauerstoffverbindungen des Eisens mit Schwefelverbindungen desselben Metalls sein, oder ein Oxysulfid oder ein Gemenge der beiden. Ich konnte durch den Versuch bisher nicht entscheiden, welcher Fall hier zutrifft, da bisher die nöthigen chemischen Anhaltspunkte mangeln, welche hier ein sicheres Urtheil ermöglichen würden; allein in Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens möge der Rückstand bis auf weiteres in der folgenden Zusammenstellung der Uebersichtlichkeit wegen als ein sehr inniges mechanisches Gemenge von Eisenoxyduloxyd mit einer höheren Schwefelungsstufe des Eisens angesehen werden.

Nach dieser Betrachtungsweise hätte die chemische Analyse folgendes Resultat ergeben:

	p.C.	Oder anders	
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO,SO_3) .	50,84	. . . . .	50,84
Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4)	8,63	Eisen . .	28,39
Anderthalbschwefeleisen (Fe_2S_3) . . .	40,53	Schwefel .	18,39
Summa	100,00	Sauerstoff .	2,38
			100,00

II. Versuch. Dieser wurde in ganz gleicher Art an einem etwas kleineren Quantum angestellt; der Rückstand zeigte ähnliche Eigenschaften wie bei Versuch I. Die Analyse in derselben Art gedeutet ergab:

	p.C.	Oder anders	
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO,SO_3) .	44,08	. . . . .	44,08
Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4)	3,04	Eisen . .	34,52
Siebenachtelschwefeleisen (Fe_7S_8) . .	52,88	Schwefel .	20,56
Summa	100,00	Sauerstoff .	0,84
			100,00

Mit Salzsäure erwärmt entwickelte der Rückstand viel Schwefelwasserstoffgas.

Digitized by Google

III. Versuch. Bei diesem wurde die Mischung in einer Eprouvette mittelst der Gaslampe bei heftiger Rothglühhitze so lange erhalten, bis sich während längerer Zeit nur sehr wenig Gas entwickelte. Während des Erhitzens wurde die Röhre um ihre Achse gedreht, um nach und nach alle Theilchen der höchsten Hitze auszusetzen. Der Rückstand war schwarz und in hohem Grade magnetisch, er besass nur einen schwachen Geschmack.

Die Analyse ergab:

	p.C.	Oder anders	
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO,SO_3) .	6,88	. . . . .	6,88
Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4)	46,15	Eisen . .	59,38
Anderthalbschwefeleisen (Fe_2S_3) . . .	46,97	Schwefel .	21,01
Summa	100,00	Sauerstoff .	12,73
			100,00

Mit Salzsäure erwärmt, gab die Masse wenig Schwefelwasserstoffgas.

IV. Versuch. Hierbei wurde die Mischung in einem Verbrennungsrohre der höchsten Hitze, welche dasselbe, ohne zu schmelzen, aushalten konnte, ausgesetzt und, nachdem sich nur wenig schweflige Säure entwickelte, dem Erkalten überlassen. Dann wurde der Rückstand zerrieben und gut gemengt in einem anderen Verbrennungsrohre erhitzt, wobei nunmehr wenig schweflige Säure frei wurde. Es wurde darauf gesehen, dass vor der zweiten Erhitzung kein Schwefel aus dem vorderen Theile des ersten Rohres dazu komme; die Erhitzungen wurden der beschickten Länge des Rohres entlang *gleichmässig* unterhalten und nur *allmählich* gesteigert.

Der Rückstand besass eine graulich-schwarze Farbe und ergab:

	p.C.	Oder anders	
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO,SO_3) .	2,43	. . . . .	2,43
Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4)	38,64	Eisen . .	62,11
Vierfünftelschwefeleisen (Fe_4S_5) . . .	58,93	Schwefel .	24,80
Summa	100,00	Sauerstoff .	10,66
			100,00

V. Versuch. Bei diesem wurde der Rückstand von Versuch IV mit dem halben Volum Schwefelpulver innig gemengt und in einer Eprouvette unter stetem Drehen derselben um ihre Achse einer nicht bis zum Glühen gesteigerten Hitze

Digitized by Google

ausgesetzt. Die Mischung entwickelte viel Schwefeldampf und etwas schweflige Säure. Nachdem die Entwickelung der letzteren sehr schwach geworden, liess ich erkalten, mengte abermals mit derselben Menge Schwefel und verfuhr in ganz gleicher Weise. Nunmehr war die Entwickelung der schwefligen Säure kaum bemerkbar. Das ursprünglich kastanienbraune Pulver wurde schon durch die erste Behandlung mit Schwefel gelblichgrau, in noch höherem Grade durch die zweite. Der Rückstand war nicht magnetisch.

Die Analyse ergab:

Schwefelsaures Eisenoxydul . .	Spur
Eisen	46,69 p.C.
Schwefel	53,31 „
Summa	100,00 p.C.

Der Rückstand bestand demnach, abgesehen von einer unbedeutenden Spur beigemengten Eisenvitriols, aus reinem Doppeltschwefeleisen, denn die Formel FeS_2 verlangt Eisen = 46,67 p.C., Schwefel 53,33.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich Folgendes:

Wird das Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Schwefelpulver erhitzt, so wirkt *zunächst* der Schwefel auf das Sulfat der Art ein, dass eine *höhere* Schwefelungsstufe des Eisens und schweflige Säure gebildet werden; z. B. etwa

$$2(FeO,SO_3) + 4S = Fe_2S_3 + 2SO_2.$$

Da diese Einwirkung bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher der Schwefel verdampft, so bleibt je nach Umständen mehr oder weniger schwefelsaures Eisenoxydul unzersetzt, indem sich immer ein Theil des Schwefels sublimirt, ohne eingewirkt zu haben.

Das entstehende innige Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefeleisen wirkt bei einer Temperatur, bei welcher keine der vorhandenen Verbindungen für sich zersetzt wird, auf einander mit Leichtigkeit ein, wobei schweflige Säure entwickelt wird und (neben noch etwa unzersetztem Eisenvitriol) ein Rückstand bleibt, der je nach Umständen wechselnde Mengen von Eisen, Schwefel und Sauerstoff enthält. Bei dem Umstande, dass die Zeitdauer der Einwirkung, die Höhe der Temperatur, die Menge des

Digitized by Google

einwirkenden Schwefels, den Verlauf des Processes beeinflussen, da man ferner immer *Schichten* erhitzen muss, bei denen die Einwirkung am Boden eine andere ist als in der Mitte und an der Oberfläche, eben zufolge der ungleichen Temperatur, ist, wie die Analysen der erhaltenen Rückstände lehren, kein völlig gleichartiges Product zu erzielen und hat man es hier wohl stets mit Gemengen *einiger Endproducte* zu thun.

Diese nicht constant bleibende Zusammensetzung macht es auch vorläufig nicht möglich, mit Sicherheit anzugeben, wofür man den Rückstand anzusehen habe. Er kann, wie bereits erwähnt, ein Gemenge sein von Eisenoxyden: Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd mit Schwefelungsstufen des Eisens; er kann aber auch chemische Verbindungen von Oxyden mit Sulfiden, d. h. Oxysulfide enthalten oder endlich ein Gemenge beider sein. Um hier mit Sicherheit entscheiden zu können, müsste man aus dem Rückstande auf irgend eine Weise solche wohl charakteristische und constant zusammengesetzte Verbindungen abscheiden können, was mir aber bisher nicht gelungen ist.

Das chemische Verhalten gegen Säuren in der Kälte und Hitze bietet ebenfalls keine *sicheren* Anhaltspunkte dar, da, um nur ein Beispiel anzuführen, ein mechanisches Gemenge von Eisenoxyduloxyd etwa mit Fe_2S_3 dasselbe Verhalten gegen Säuren zeigen *könnte*, wie eine analoge chemische Verbindung.

Allerdings könnte man aus dem Verhalten der concentrirten Salzsäure zu den Rückständen in der Kälte auf die Existenz ziemlich beständiger Oxysulfide schliessen; denn bei der gegebenen Deutung der Analysen, wo ich neben Eisenoxyduloxyd verschiedene Schwefelungsstufen des Eisens berechnete, sollte man erwarten, dass selbe in der Kälte Schwefelwasserstoffgas entwickeln sollten, da es bekannt ist, dass alle unter dem Doppeltschwefeleisen liegenden Sulfide fein zerrieben und mit Säuren übergossen, schon in der Kälte Schwefelwasserstoff entwickeln.

Hiergegen wäre zu bemerken, dass ein Körper bei Anwesenheit eines anderen oft schwieriger oder gar nicht ange-

Digitized by Google

griffen wird, ja selbst für sich unter Umständen ein anderes Verhalten zeigt; so wird z. B. Einfachschwefeleisen unter manchen nicht näher bekannten Umständen passiv.

Wie wenig die magnetischen Eigenschaften entscheiden, lehrt schon der Umstand, dass der Rückstand von Versuch I sehr magnetisch ist und vollständig vom Magnete gehoben wird, obwohl er die Hälfte seines Gewichts Eisenvitriol enthält, welcher in höchst feiner Zertheilung beigemengt erscheint. Wahrscheinlich dürfte das Verhalten der Eisenoxyde: Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd beim Erhitzen mit Schwefel zur Deutung des Processes und der Endproducte viel beitragen und bin ich soeben mit dem Studium desselben beschäftigt.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass es zufolge des stattfindenden chemischen Processes zum Behufe der Darstellung der schwefligen Säure durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol mit Schwefel räthlich erscheint, weniger Schwefel anzuwenden, als ich ursprünglich empfahl, und zwar wären auf Grund zahlreicher Versuche auf 1 Th. Schwefel 4 Th. Eisenvitriol zu nehmen. — In diesem Falle entsteht nur wenig Schwefeldampf, während er nach der ersten Vorschrift in reicher, mitunter lästiger Menge auftritt, ohne dass die Entwickelung der schwefligen Säure minder reichlich würde.

LXXIV.

Notiz über die Einwirkung von Zinnchlorid auf Amylalkohol.

Von

A. Bauer und **E. Klein.**

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. Febr. 1868.)

Zinnchlorid verwandelt bekanntlich beim Erhitzen den gewöhnlichen Aethylalkohol in Aether und Aethylchlorür, während ein Rückstand von Zinnoxyd zurückbleibt. Wendet man einen Ueberschuss von Zinnchlorid an, so destillirt dieses

Digitized by Google

anfangs unverändert, während später eine Verbindung desselben mit Chloräthyl erscheint. Ist dagegen eine grössere Menge von Alkohol vorhanden, so destillirt anfangs ein Gemenge von Aether und Aethylchlorid über und zuletzt eine Verbindung des letzteren mit Zinnchlorid.

Von der Reaction des Zinnchlorids auf Amylalkohol wissen wir nur durch Gerhardt, dass sich der Amylalkohol durch Zinnchlorid roth färbt und Krystalle liefert, welche durch Wasser und auch an feuchter Luft zersetzt werden. Lässt man nach Versuchen, die wir über diesen Gegenstand angestellt haben, wasserfreies Zinnchlorid vorsichtig unter Vermeidung von Luftzutritt zu reinem Amylalkohol treten, welcher durch eine Frostmischung auf 10—17° C. unter Null abgekühlt ist, so erhält man eine nahezu farblose Krystallmasse, welche sich an der Luft leicht zersetzt und beim Erwärmen eine röthliche Farbe annimmt. Die Analyse dieser Krystalle zeigte, dass sie aus 1 Mol. Zinnchlorid und 2 Mol. Amylalkohol bestehen, also nach folgender Formel:

$$SnCl_4 + 2(C_5H_{12}O)$$

zusammengesetzt sind.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

0,7659 Grm. Substanz ergaben 0,3938 Grm. Wasser und 0,7714 Grm. Kohlensäure.

100 Th. enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff . .	27,46	27,52
Wasserstoff . .	5,70	5,50

Das Zinnchlorid-Amylalkoholat stellt farblose tafelförmige Krystalle dar, welche an der Luft rasch zerfliessen und durch Wasser augenblicklich in Zinnchlorür, Salzsäure und Amylalkohol zersetzt werden. Dieselben lösen sich in Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und können aus diesen Lösungen auch über Schwefelsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe, nicht ohne theilweise Zersetzung zu erleiden, umkrystallisirt werden.

Werden die Krystalle dieses Zinnchlorids-Amylalkoholats in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 100° C. er-

Digitized by Google

hitzt und hierauf der Röhreninhalt der Destillation unterworfen, so erhält man neben einer gelblichen Flüssigkeit weisse federartige Krystalle, welche sich theils aus der Flüssigkeit ausscheiden, theils im Destillationsrohre absetzen. Diese Krystalle ergaben, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

0,681 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom keinen Kohlenstoff und 0,1331 Grm. Wasser; 0,4214 Grm. Substanz gaben 0,2034 Grm. SnO_2.

100 Th. enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Zinn	37,5	37,9
Wasserstoff . . .	1,9	2,1

Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht somit der Zusammensetzung des von Casselmann beschriebenen Zinnchlorids von der Formel $SnCl_4 + 3H_2O$.

Die Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit einer verdünnten Kalilösung der fractionirten Destillation unterworfen. Dieselbe begann bei 40° C. zu sieden, der Siedepunkt stieg rasch auf 170° C. und dann langsam bis gegen 400° C. Die über 170° C. siedende Partie des Destillats enthält neben 78,8 p.C. Kohlenstoff und 15,8 p.C. Wasserstoff 4,9 p.C. Chlor und bestand wohl aus, mit etwas Chloramylen verunreinigten Polyamylenen. Der flüchtigste Theil des Destillats enthielt ziemlich reines Amylen und der von 100—170° C. übergehende Antheil schied, mit alkoholischer Kalilösung behandelt, reichliche Mengen von Chlorkalium ab und dürfte wohl hauptsächlich aus Amylenchlorid, $C_5H_{10}Cl_2$, bestehen.

Eine genaue Trennung der einzelnen in dem Destillate enthaltenen Verbindungen ist indess, wegen der grossen Zahl von verschiedenen chemischen Verbindungen, welche gebildet wurden, nicht gelungen. In der That entstehen bei dieser Reaction neben Amylen und Amylenchlorid auch gechlortes Amylen, dann die polymeren Modificationen des Amylen und wohl auch kleine Mengen von gechlorten Derivaten dieser. Der bei der Zersetzung des Zinnchlorid-Amylalkohols vor sich gehende Hauptprocess dürfte somit durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

Digitized by Google

$$2[SnCl_4 + 2(C_5H_{12}O)] = SnCl_4 . 3H_2O + SnCl_2 . H_2O + 3(C_5H_{10}) + C_5H_{10}Cl_2.$$

Das durch Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilösung gereinigte Destillat enthielt daher hauptsächlich auf 1 Mol. Amylenchlorid 3 Mol. Amylen, letzteres jedoch in polymeren Modificationen. Dieses Gemisch enthält nach der Rechnung 20 p.C. Chlor und die Menge des im Destillate gefundenen Chlors betrug 18 p.C., was noch zur Bestätigung der obigen Gleichung angeführt werden mag. Uebrigens wurde, um den Process etwas näher kennen zu lernen, auch die Einwirkung von Zinnchlorid auf Amylen studirt. Die beiden Körper wirken unter Erwärmen und Abscheidung eines weissen krystallinischen Körpers, auf einander ein. Erhitzt man das Flüssigkeitsgemisch, welches einen Ueberschuss von Amylen enthält, in einer zugeschmolzenen Röhre durch einige Zeit auf 100° C. und unterwirft man hierauf dasselbe der Destillation, so findet man bei der nachherigen Untersuchung das Zinnchlorid im Rückstande sowohl als im Destillate theilweise zu Zinnchlorür reducirt, während das Amylen theils in gechlortes Amylen theils in Amylenchlorid übergegangen ist. Der grösste Theil des überschüssig zugesetzten Amylen wird in die polymeren Modificationen verwandelt, so dass das mit Wasser gewaschene Destillat allerdings bei 40° C. zu sieden beginnt, der Siedepunkt aber bald höher und schliesslich langsam bis über 400° C. steigt.

Das Zinnchlorid ist also, eben so wie das Chlorzink und wie die Schwefelsäure im Stande, das Amylen beim Erhitzen in seine polymeren Modificationen zu verwandeln.

Digitized by Google

LXXV.

Ueber das Aufsuchen von Ammoniak in thierischen Flüssigkeiten und über das Verhalten desselben in einigen seiner Verbindungen.

Von

Ernst Brücke.

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. u. Febr. 1868.)

Die nachfolgenden Untersuchungen sind im Winter 1866 bis 1867 begonnen worden. Anderweitige Arbeiten verhinderten mich damals sie so weit zu führen, wie ich beabsichtigte, und später musste ich sie ganz ruhen lassen, weil sie in der warmen Jahreszeit zu keinen verlässlichen Resultaten geführt haben würden. B. W. Richardson (the cause of the coagulation of the blood. Astley Cooper price essay for 1856. London 1858. 8°) glaubte bekanntlich gefunden zu haben, dass das Blut beim Gerinnen schon bei gewöhnlicher Temperatur kohlensaures Ammoniak an die Atmosphäre abgiebt und gründete darauf eine eigene Theorie der Blutgerinnung.

Diese Theorie ist seitdem ausführlich widerlegt worden*) und ausserdem haben Kühne und Strauch**), die ein viel vorwurfsfreieres Verfahren als Richardson anwendeten, aus dem Blute erst dann Ammoniak erhalten, wenn es auf mehr als 40° erwärmt wurde.

Nichts desto weniger giebt frisches Blut bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab, freilich in sehr geringer Menge.

Um es nachzuweisen, wende ich folgendes Verfahren an. Ich nehme eine flache Dose aus Glas mit aufgeschmirgeltem Deckel. An letzteren klebe ich mittelst Wachs eine weisse

*) J. Lister: On a case of spontaneous gangrene from arteritis and on the causes of coagulation of the blood in diseases of the blood vessels: Edinburgh medical journal No. 34 (April 1858), p. 893. Derselbe: Notice of further researches of the coagulation of the blood. Ibid. No. 54 (Dec. 1859), p. 536.

**) Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften, redigirt von L. Hermann, 1864, S. 561.

Digitized by Google

Porcellanscherbe. Diese benetze ich mit sehr verdünnter Schwefelsäure, nachdem ich mich vorher überzeugt habe, dass dieselbe mit dem Nessler'schen Reagens keine Spur von Ammoniakreaction giebt. (Ich habe bei späteren Versuchen des Vergleichs halber und ganz mit demselben Resultate statt der verdünnten Schwefelsäure mehrfach auch Lösungen von Weinsäure und von Oxalsäure angewendet. Das Wasser, in dem man löst, kann ammoniakfreies Brunnenwasser sein. In meinen Versuchen wurde stets solches angewendet, das durch Destillation von einer Weinsäurelösung gewonnen war. Das gewöhnliche destillirte Wasser enthält bekanntlich mehr Ammoniak als die besseren Brunnenwässer.) Nun lasse ich in die Dose direct aus der Ader eines Hundes Blut rinnen und setze den Deckel auf, nachdem ich seinen Rand behufs des besseren Verschlusses mit etwas Oel benetzt habe. Das Ganze bleibt eine Stunde lang auf dem Fenstertische eines Zimmers stehen, das bis auf 18—20° C. geheizt wird. Nach Verlauf derselben hebe ich den Deckel ab und tröpfle auf die Scherbe Nessler'sches Reagens*). Dasselbe weist deutlich Ammoniak nach. Die Scherbe aus einem zur selben Zeit und am selben Orte angestellten Gegenversuche, bei welchem sich statt Blut Wasser in der Dose befand, bleibt, mit dem Reagens geprüft, vollkommen weiss. Dagegen geben Blutkuchen und Serum, getrennt in neue Dosen gebracht, im Verlauf weiterer 2—3 Stunden noch wieder Ammoniak ab.

Auch Kaninchenblut giebt unter denselben Umständen Ammoniak ab, aber in noch viel geringerer Menge als das Hundeblut, in der That nur in schwachen, wenn auch deutlichen Spuren.

Ich habe mich dieses Verfahrens unter steter Anstellung von Parallelversuchen bedient, um auch anderswo der Ammoniakentwickelung nachzuforschen.

---

*) Das Nessler'sche Reagens wurde von mir stets nach Hadow's Vorschrift bereitet. Man löst 2½ Unzen Jodkalium in 10 Unzen Wasser und fügt dazu so lange Sublimatlösung, als man den Niederschlag noch durch Schütteln wieder auflösen kann. Dann fügt man 6 Unzen Kali im gleichen Gewichte Wasser gelöst hinzu und verdünnt das ganze mit Wasser bis zum Volumen von 1 Quart.

Digitized by Google

Speichel entwickelt bedeutende Mengen von Ammoniak und dasselbe rührt hier nicht etwa blos vom Tabakrauchen oder von cariösen Zähnen her, denn Dr. Sigmund M., der im vergangenen Winter in meinem Laboratorium arbeitete, erhielt aus seinem Speichel deutlich Ammoniak, obgleich er vollkommen gesunde Zähne hatte und sich zur Zeit der Versuche des Rauchens enthielt.

Auch bei directem Zusatze von Nessler'schem Reagens zu Speichel bräunt sich derselbe stark.

Frisches Hühnereiweiss zeigt auf die obige Weise geprüft Ammoniakentwickelung.

Harn entwickelt Ammoniak ohne allen Zusatz und bei gewöhnlicher Temperatur, auch wenn er entschieden sauer reagirt. Trüber, nur schwach sauer reagirender Harn entwickelt solches in relativ beträchtlicher Menge.

Wenn auch an dem Vorkommen von Ammoniak im Harn nicht mehr gezweifelt wird, so ist es doch gewiss im ersten Augenblicke befremdend, dass eine gegen Lakmuspapier sauer reagirende Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak entwickelt; aber das Auffallende verliert sich, wenn man die Erscheinung im Zusammenhange mit anderen Thatsachen betrachtet.

Bence Jones (Proceedings of the chemical society Vol. II, p. 244) fand schon im Jahre 1844, dass ammoniakalischer Urin, wenn er auf blauem Lakmuspapier eintrocknete, dieses röthete. Dasselbe geschah durch normalen Urin, dem er Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt hatte.

Eben so verhielt sich eine Lösung von harnsaurem Ammoniak in Wasser, ebenso hippursaures Ammoniak mit Ammoniak im Ueberschuss in Wasser gelöst. Ferner essigsaures, oxalsaures, salpetersaures, schwefelsaures, schwefelwasserstoffsaures, salzsaures, benzoësaures, phosphorsaures und kohlensaures Ammoniak. Kohlensaures gab die schwächste Spur von Roth. Die Temperatur war etwa 67,7° F.

Wenn harnsaures Ammoniak gelöst und dann die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet wurde, so wies das Mikroskop im Rückstande einzelne Krystalle von Harnsäure nach.

Digitized by Google

Gladstone (Report 27 British association f. 1857 Not. and Abstr. 48; Kopp und Will, Jahresber. f. 1859, p. 118) fand, dass schwefelsaures, oxalsaures und phosphorsaures Ammoniak beim Kochen Ammoniak abgeben und krystallisirtes citronensaures Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak verliert.

Es ist aber auch keine seltene Erscheinung, dass Ammoniaksalze selbst der stärksten Säuren in ihren Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur so viel Ammoniak verlieren, dass sie mehr oder weniger stark saure Reaction annehmen. Wenn ich zu verdünnter Schwefelsäure so viel Ammoniak setze, dass die Flüssigkeit Lakmus nicht mehr röthet und sie dann bis zum anderen Tage in einer flachen Schale offen stehen lasse, so reagirt sie wieder entschieden sauer, das blaue Lakmuspapier färbt sich gleich beim Eintauchen roth.

Saures weinsaures Ammoniak, genau mit Natron neutralisirt, giebt Ammoniak ab, das sich schon im Verlaufe einer Stunde durch das eingangs beschriebene Verfahren nachweisen lässt.

Mit Ammoniak neutralisirte Oxalsäure erhält ihre neutrale Reaction länger, aber wenn beim allmählichen Verdunsten der grössere Theil des oxalsauren Ammoniaks bereits herauskrystallisirt ist, so röthet die Mutterlauge auch Lakmus, wenn auch nicht sehr stark.

Reines salpetersaures Ammoniak mit so viel NH_3 versetzt, dass es neutral oder alkalisch reagirt, verliert diess NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur wieder und nimmt wieder saure Reaction an.

Salmiaklösung giebt, selbst wenn sie Lakmus schwach röthet, schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab, das auf die oben erwähnte Weise leicht durch das Nessler'sche Reagens nachgewiesen werden kann.

Versetzt man eine sauer reagirende Chlorcalciumlösung mit Ammoniak im Ueberschuss und lässt sie im offenen Gefässe stehen, so bedeckt sie sich mit einer sehr feinen Krystallhaut, deren Krystalle sich als aus kohlensaurem Kalke bestehend erweisen.

Diese kann durch Einwirkung von kohlensaurem Am-

Digitized by Google

moniak entstanden sein; aber das grosse Absorptionsvermögen der Chlorcalciumlösungen für Ammoniak deutet an, dass letzteres schon an sich den Kalk aus seiner Verbindung verdrängt. Nichts destoweniger dunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniak allmählich ab und die Flüssigkeit nimmt wieder saure Reaction an.

Interessanter ist es, wenn man Flüssigkeiten schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak entwickeln sieht, in denen gar kein Ammoniak nachweisbar ist.

Ein Beispiel dafür ist folgendes: Wenn man reinen, aus Blutlaugensalz, Braunstein und Pottasche dargestellten Harnstoff, der mit dem Nessler'schen Reagens einen rein weissen Niederschlag giebt, in ammoniakfreiem Wasser kalt auflöst und dieser Lösung $\left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}CO\\Mg\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}PO\\2Na\\H\end{matrix}\right\}O_3$ zusetzt, so entwickelt sie Ammoniak. $\left.\begin{matrix}CO\\Ca\end{matrix}\right\}O_2$ und $\left.\begin{matrix}CO\\Mg\end{matrix}\right\}O_2$ leiteten trotz ihrer geringen Löslichkeit selbst eine stärkere Ammoniakentwickelung ein als das in Lösung zugesetzte $\left.\begin{matrix}PO\\2Na\\H\end{matrix}\right\}O_3$. Ein Parallelversuch mit blosser Harnstofflösung gab kein Ammoniak. Auch auf Zusatz von $\left.\begin{matrix}PO\\Ca\\H\end{matrix}\right\}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}PO\\Mg\\H\end{matrix}\right\}O_3$ entwickelten sich aus Harnstofflösung nur kaum merkliche Spuren von Ammoniak. Dagegen trat die Reaction deutlich ein, wenn $\left.\begin{matrix}B_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_7$ oder MgO hinzugesetzt wurde.

Prüft man nun solche Flüssigkeiten, die schon Ammoniak abgegeben haben, direct mit dem Nessler'schen Reagens, so weist dieses nur Harnstoff, aber kein Ammoniak nach.

Ich habe frisch geschmolzenes Aetzkali in ammoniakfreiem Wasser gelöst und dann in dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Harnstoff zergehen lassen. Die Flüssigkeit entwickelte nach meiner Methode geprüft reichlich Ammoniak.

Digitized by Google

Nachdem sie diess gethan, nahm ich eine Probe aus ihr und setzte Nessler'sches Reagens zu. Es entstand nur der weisse, von Harnstoff herrührende Niederschlag.

Man könnte einwenden, dass diess Verfahren weniger empfindlich sei, weil der gelbbraune Niederschlag leicht durch den weissen verdeckt werden kann; man kann sich aber davor schützen, indem man das Reagens tropfenweise zusetzt. Der weisse Niederschlag entsteht dann nicht sofort; beim Zusetzen der ersten Tropfen bleibt die Flüssigkeit unverändert, wenn man aber dann ammoniakhaltiges Wasser hinzufügt, so entsteht sogleich eine gelbbraune Färbung, beziehungsweise ein gelbbrauner Niederschlag. Die relative Menge des Ammoniaks, welche sich in der Flüssigkeit befand, war also jedenfalls sehr gering im Vergleich zu derjenigen, welche sich in der auf der Porcellanscherbe befindlichen Säure angesammelt hatte, sie war so gering, dass sie sich durch das empfindlichste Ammoniakreagens, welches uns zu Gebote steht, nicht nachweisen liess.

Bei der verhältnissmässig geringen Geschwindigkeit, mit der Ammoniak und vielmehr noch kohlensaures Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen verdünnten Lösungen entweicht, führt uns diess zu der Idee, dass nicht nur die Ammoniakentwickelung, sondern vielleicht auch die Ammoniakbildung lediglich an der Oberfläche der Flüssigkeit stattfindet.

Man kann sich vorstellen, dass durch die Einwirkung des Alkalis oder der alkalisch reagirenden Salze der Zusammenhang des Harnstoffmoleküls zwar gelockert wird, dass aber die Zersetzung zunächst nur an der Oberfläche zu Stande kommt, wo den centrifugalen Tendenzen des Ammoniakmoleküls freier Raum gegeben ist.

Ich verschloss eine Lösung von Harnstoff in Aetzkali in eine zugeschmolzene Glasröhre und liess dieselbe 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann öffnete ich sie und fügte Nessler'sches Reagens hinzu. Nun erhielt ich allerdings einen gelben Niederschlag, aber derselbe war keineswegs so tief gefärbt, wie er es hätte sein müssen, wenn sich in den 14 Tagen 336mal so viel Ammoniak gebildet und

Digitized by Google

angesammelt hätte, wie eine solche Lösung im Laufe einer Stunde an die Luft abgiebt.

Die Thatsache, dass der reine Harnstoff in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten Ammoniak entwickelt, zeigt uns die Trüglichkeit verschiedener zur Aufsuchung des Ammoniaks empfohlener Methoden. Früher empfahl man die zu untersuchende Substanz mit Kalilauge zu übergiessen, um zu sehen, ob sie dann schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak entwickelt. Aber selbst eine so stabile Verbindung, wie die Harnsäure, hält diese Probe nicht aus. Sie entwickelt Ammoniak und zwar in solchen Quantitäten, dass man es mit Hämatoxylinpapier und auch mit gut bereitetem rothen Lakmuspapier leicht nachweisen kann. Ich habe mich davon an Harnsäure überzeugt, die ich theils umkrystallisirt, theils mehrmals mit Wasser ausgekocht hatte. Später, als man das Kali fürchten gelernt hatte, schrieb man vor, es nicht concentrirt, nur verdünnt anzuwenden, und endlich wurde es durch die von Boussingault empfohlene *Magnesia usta* verdrängt.

Auch sie ist nicht vorwurfsfrei, da sie, wie wir oben gesehen haben, mit dem Harnstoff, also voraussichtlich auch noch mit vielen anderen stickstoffhaltigen Verbindungen, die keine Ammoniaksalze sind, Ammoniak liefert. Aber sie hat doch vor dem Kali den sehr grossen Vorzug, dass sie viel weniger energisch einwirkt und wegen ihrer geringen Löslichkeit stets nur in beschränkter Menge zur Action kommt, während sie andererseits doch das Ammoniak, wie es scheint, aus allen Ammoniaksalzen nach und nach vollständig austreibt. Die Menge des sich entwickelnden Ammoniaks ist es desshalb, welche in Betracht gezogen werden muss. Zur Entscheidung der Frage, ob in einem Gemenge von unbekannter Zusammensetzung auch Spuren von fertig gebildetem Ammoniak enthalten seien, ist die *Magnesia usta* gleichfalls unbrauchbar. Ich habe versucht andere Erden oder deren alkalisch reagirende Salze der *Magnesia usta* zu substituiren, habe aber nichts gefunden, was ich mit vollem Vertrauen empfehlen könnte.

Ausgedehntere Anwendung noch als diese Erden scheint mir eine Flüssigkeit finden zu können, welche ich dadurch

Digitized by Google

bereite, dass ich einer ammoniakfreien Bleizuckerlösung so viel von einer ammoniakfreien Kalilösung zusetze, dass sie rothes Lakmuspapier bläut, andererseits aber mit blauem Lakmuspapier geprüft, beim Eindringen von der direct benetzten Stelle aus noch einen entschieden rothen Rand hervorbringt. Eine solche Lösung, die unfiltrirt angewendet wird, entwickelt wenigstens aus Harnstoff kein Ammoniak, während sie solches aus einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Ammoniak reichlich entweichen macht, unverhältnissmässig reichlicher als es die Lösungen dieser Salze für sich allein abgeben.

Als allgemein entscheidend kann man indess auch die Anwendung dieses Reagens nicht ansehen, so lange man das Verhalten der anderweitigen stickstoffhaltigen Verbindungen, welche ausser den Ammoniaksalzen etwa noch in der zu untersuchenden Flüssigkeit vorkommen können, nicht kennt.

Eben so wenig weiss ich bis jetzt, wie man entscheiden will, ob das Blut Spuren von Ammoniaksalzen enthält oder ob das Ammoniak, welches es entweichen lässt, lediglich Zersetzungsproducte anderweitiger stickstoffhaltiger Substanzen ist. Dass das Blut, wenigstens das des Hundes, keine irgend wie beträchtliche Mengen von Ammoniaksalzen enthält, davon habe ich mich durch einen Versuch, den ich nur zweimal, aber mit völlig gleichem Resultate angestellt habe, überzeugt. Ich fing das Blut in seinem gleichen Volum reiner Bleizuckerlösung auf, mischte es damit und goss einen Theil in zwei der eingangs beschriebenen gläsernen Dosen, wie sie mir zur Prüfung auf entweichendes Ammoniak dienten; die übrige Flüssigkeit filtrirte ich, fällte das Filtrat mit Oxalsäure, filtrirte wieder und übersättigte mit Kali.

Diese Flüssigkeit zeigte sofort mit Nessler'schem Reagens gemischt, kein Ammoniak an, wohl aber trat eine gelbe Färbung ein, als diesem Gemische einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak hinzugesetzt wurden, zum Zeichen, dass sich in der Flüssigkeit keine Substanz befand, welche die Nessler'sche Reaction hindert*).

*) Zu den die Reaction hindernden oder doch erschwerenden Substanzen scheint das Albumin zu gehören. Bringt man in ammoniak-

Digitized by Google

Die Prüfung der Porcellanscherben in den Dosen zeigte gleichfalls kein Ammoniak an. Es war hiermit dem Einwande begegnet, dass vielleicht das Blut während des Filtrirens sein Ammoniak abgegeben habe, denn gab es schon mit Bleizucker gemischt kein Ammoniak ab, so konnte es noch weniger solches abgeben, nachdem noch Oxalsäure im Ueberschuss hinzugefügt war.

Das Verhalten einer Substanz gegen Nessler's Reagens kann uns auch gelegentlich als Anhaltspunkt für die Entscheidung der Frage dienen, ob dieselbe ein wahres Ammoniaksalz sei oder nicht. Für das letztere wird man sich meiner Ansicht nach entscheiden müssen, wenn die reine Substanz die Reaction nicht giebt; tritt dieselbe ein, so wird noch weiter zu untersuchen sein, ob das Ammoniak als solches in der Substanz enthalten oder ein erst durch die Einwirkung des Kali hervorgerufenes Zersetzungsproduct ist. Ich erinnere z. B. an den Streit über das Murexid, der der allgemeinen Annahme nach von Fritzsche dahin entschieden ist, das Murexid sei saures purpursaures Ammoniak. In der That kann uns heut zu Tage die Darstellung einer Reihe analoger Verbindungen, in denen das Ammonium durch einfache Metalle vertreten ist, nicht mehr genügen und eben so wenig kann für uns die Angabe noch irgend welche Bedeutung haben, dass das Murexid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Kali Ammoniak entwickelt. Ich kann hinzufügen, dass das Murexid sogar unter der Einwirkung von kohlensaurer Magnesia Ammoniak entwickelt, aber das muss mich nach den obigen Erfahrungen immer noch zweifelhaft lassen, so lange nicht das Murexid alle Reactionen zeigt, welche den unzweifelhaften Ammoniaksalzen gemeinsam sind.

In der That verhält sich nun Murexid gegen Nessler's Reagens wesentlich anders als andere Ammoniaksalze. Es entsteht darin zunächst ein schön purpurvioletter Nieder-

haltigem Wasser mittelst des Nessler'schen Reagens eine Trübung hervor, so kann man sie durch Zusatz von Hühnereiweiss oder Blutserum wieder verschwinden machen, und erst wenn man das Reagens in grossem Ueberschuss zusetzt, erscheint sie wieder, oder statt ihrer eine bernsteingelbe Färbung.

Digitized by Google

schlag, den man am anderen Tage in einen rostbraunen, wie ihn Ammoniaksalze geben, umgewandelt findet. Fügt man aber zu einer Murexidlösung eine Säure (ich habe dazu theils Phosphorsäure, theils Oxalsäure verwendet), wartet bis sie deutlich verblasst und setzt dann Nessler'sches Reagens hinzu, so entsteht sogleich ein reichlicher rostbrauner Niederschlag.

Wenn man unter dem Mikroskop zu Murexidkrystallen Nessler'sches Reagens hinzutreten lässt, so entstehen violette Niederschläge mit rostbraunen Rändern. Nach und nach treten immer mehr braune Körnchen auf, während die violetten an Menge abnehmen. Oft kann man beobachten, dass im ersten Augenblicke nur Violett ohne alles Braun zu sehen ist. Es gelingt diess am besten, wenn man das Nessler'sche Reagens mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, so dass das Kali weniger energisch einwirkt.

LXXVI.

Ueber das Menaphtylamin.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Berl. Akad. April 1868.)

In einer der Akademie am 10. Februar mitgetheilten Arbeit über die „Menaphtoxylsäure und ihre Abkömmlinge“*) heisst es gegen das Ende: „Noch muss ich schliesslich zweier Versuche gedenken, die mich mehrfach beschäftigt haben, ohne dass ich bisher im Stande gewesen wäre, sie zum Abschluss zu bringen. Sie betreffen die Darstellung des der Menaphtoxylsäure zugehörigen Aldehyds durch Destillation eines Menaphtoxylats mit einem ameisensauren Salze und endlich die Ueberführung des Cyannaphtyls in das wasserstoffreichere Monamin der Menaphtanreihe. Ich habe kleine Mengen beider Verbindungen in der Hand gehabt, allein es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige

*) Monatsber f. 1868, S. 13; dies. Journ. **104**, 65.

Digitized by Google

Umsetzungen, dass ich bis jetzt weder den Aldehyd noch das Monamin habe charakterisiren können."

Ich habe seitdem Gelegenheit gehabt, zu diesen Versuchen zurückzukehren, und bin zunächst so glücklich gewesen, durch eine kleine Modification der Darstellungsweise die Aminbase der Menaphtanreihe in grösserer Menge zu erhalten.

Bekanntlich hat Herr Mendius, nachdem er das merkwürdige Verhalten der *Nitrile*, noch 2 Wasserstoffmoleküle zu fixiren, entdeckt hatte, den Wasserstoff *in condicione nascendi* auch auf die *Amide* einwirken lassen, in der Hoffnung, den Sauerstoff derselben durch Wasserstoff zu ersetzen und auch auf diese Weise die primären Monamine zu erhalten. Diese Versuche haben indessen nicht den gewünschten Erfolg gehabt. Angesichts der grossen Schwierigkeit, mit welcher sich das Cyannaphtyl wasserstofft — es wurden selbst bei Anwendung ziemlich grosser Mengen von Cyannaphtyl und wochenlang fortgesetzter Einwirkung nur äusserst geringe Mengen von Menaphtylamin, stets aber, neben dem unzersetzt gebliebenen Cyannaphtyl, erhebliche Quantitäten von Menaphtoxylamid und selbst von Menaphtoxylsäure erhalten — schien es mir von Interesse, zu versuchen, ob das aus dem Nitril so leicht entstehende geschwefelte Amid leichter angegriffen werde, als das Nitril selbst. Dieser Versuch hat zu einem ganz befriedigenden Ergebnisse geführt. Versetzt man eine alkoholische Auflösung von Menaphtothiamid mit Salzsäure, so entwickeln sich beim Einstellen einer Zinkstange alsbald reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Man fährt fort, Salzsäure und Zink, und gelegentlich auch etwas Alkohol zuzusetzen, bis sich nur noch wenig Schwefelwasserstoff entbindet, was immerhin einige Tage in Anspruch nimmt, und vermischt die Lösung alsdann mit concentrirter Natronlauge, bis das anfangs ausgefällte Zinkoxyd sich wieder aufgelöst hat; es sammelt sich alsdann auf der wässerigen Natronlösung eine getrennte, noch viel Natron enthaltende alkoholische Oelschicht, welche abgehoben und im Wasserbade zur Entfernung des Alkohols erhitzt wird. Es bleibt eine wässerige Natronlösung, auf welcher ein gelbes Oel schwimmt.

Digitized by Google

Dieses Oel ist vorzugsweise Menaphtylamin, welches aber stets kleine Mengen aus der Thioverbindung zurückgebildeten Cyannaphtyls enthält. Bei der Behandlung mit Salzsäure bleibt letzteres zurück und aus der Salzsäurelösung scheidet sich nunmehr die Base auf Zusatz von Natriumhydrat im Zustande der Reinheit ab.

Das *Menaphtylamin* ist eine äusserst kaustische Flüssigkeit, welche zwischen 290—293° siedet. Frisch destillirt ist sie farblos, nimmt aber bald eine gelbe Farbe an; sie zieht die Kohlensäure der Luft mit solcher Begierde an, dass man sie nicht aus einem Gefäss in das andere giessen kann, ohne dass sich ein Häutchen des äusserst schwerlöslichen Carbonats bildet.

Die Zusammensetzung der Base war durch die Theorie gegeben, wurde aber gleichwohl durch die Analyse des chlorwasserstoffsauren Salzes, sowie der Platinverbindung festgestellt.

Das salzsaure Salz krystallisirt mit der grössten Leichtigkeit in langen schwerlöslichen Nadeln, welche die Zusammensetzung

$$C_{11}H_{12}NCl = \left.\begin{matrix} C_{11}H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N,HCl$$

besitzen.

Der gelbe auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung fallende krystallinische Niederschlag enthält

$$C_{22}H_{24}N_2PtCl_6 + 2[(C_{11}H_9)H_2N,HCl],PtCl_4.$$

Es sind also bei der Bildung des Menaphtylamins aus der Thioverbindung an die Stelle des Schwefels einfach 2 Atome Wasserstoff getreten:

$$C_{11}H_9NS + 2HH = C_{11}H_{11}N + H_2S.$$

Von den Eigenschaften des Menaphtylamins will ich hier kaum mehr als die ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit seiner Salze anführen. Auch das schwefelsaure und das salpetersaure Salz sind schwerlöslich; letzteres krystallisirt in prächtigen an den Salpeter erinnernden Prismen. Mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gebracht, erstarrt das Menaphtylamin alsbald zu einer weissen Krystallmasse. Durch Behand-

Digitized by Google

lung mit alkoholischem Natron und Chloroform entsteht das furchtbar riechende *Formomenaphtylnitril*, welches ich etwas genauer zu untersuchen beabsichtige.

Ich habe auch versucht das *Benzylamin* aus dem *Thiobenzamid* darzustellen. Dieses gelingt natürlich ebenfalls, allein da sich das Benzonitril schon leichter mit Wasserstoff verbindet, so ist hier der Vortheil weniger erheblich.

Immerhin verdient die Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff *in condicione nascendi* auf die Schwefelverbindungen einwirkt, Beachtung. Ich beabsichtige einige der bekannteren Schwefelverbindungen, namentlich die Thiosäuren der fetten und aromatischen Reihe, die Sulfocyanwasserstoffsäureäther und zumal die durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Cyan entstehenden Körpers in der angedeuteten Richtung zu untersuchen.

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass ich seit meiner ersten Mittheilung über die Menaphtanreihe Gelegenheit gehabt habe, die noch gebliebenen leichten Zweifel über die Identität der aus dem Naphtylamin durch die Einwirkung der Oxalsäure mit der aus naphtalinsulfosauren Salzen durch Behandlung mit Cyankalium dargestellten Säure aufzuklären. Herr V. Merz hatte den Schmelzpunkt der letzteren zu 140° gefunden, während ich den der ersteren bei 160° beobachtet hatte. Eine von Herrn O. Olshausen nach dem Verfahren von Merz dargestellte Probe von Cyannaphtyl lieferte bei der Behandlung mit Alkali eine Säure, welche durch dreimaliges Umkrystallisiren und schliesslich durch Destillation gereinigt, ebenfalls genau bei 160° schmolz. Das aus dieser Probe bereitete Menaphtoxylamid schmolz bei 203°, während der früher von mir untersuchte Körper den Schmelzpunkt 204° *) zeigte. Die Identität der nach beiden Methoden gewonnenen Körper ist somit festgestellt.

*) In der Abhandlung über die Menaphtoxylsäure (Monatsberichte S. 17) ist der Schmelzpunkt durch einen Druckfehler zu 244° angegeben.

Digitized by Google

LXXVII.

Ueber einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L.

Von

Dr. Wilh. Gintl,

Docenten für die Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mai 1868.)

Ueber die Natur der in den Organen von *Fraxinus excelsior* L. sich findenden Stoffe ist bis jetzt wenig Licht verbreitet. Ausser den Resultaten der Arbeiten über das *Fraxin* besitzen wir, mit Ausnahme einiger zerstreuter Daten, wenig Kenntniss über die weiteren Bestandtheile der genannten Pflanze. Ich habe es über Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. F. Rochleder unternommen, eine umfassendere Untersuchung dieser Pflanze auszuführen und bin nun in der Lage einige Resultate dieser Arbeit, die mich seit dem Jahre 1864 beschäftigt, einer hohen kais. Akademie vorzulegen. Meine Mittheilungen betreffen zunächst die Untersuchung der Blätter.

Eine grössere Partie zu Frühjahrsende gesammelter Blätter wurde mit einer genügenden Quantität siedend heissen destillirten Wassers erschöpft und das erhaltene, dunkelbraun gefärbte, angenehm, einem Theeaufguss nicht unähnlich riechende Infusum, nach dem Erkalten zuerst mit einer Lösung von neutralem, dann mit basisch essigsauerem Bleioxyd fractionirt gefällt, der Rest der in Lösung befindlichen Stoffe durch Zusatz von Ammoniak zu der bleioxydhaltigen Flüssigkeit, aus dieser abgeschieden. Die einzelnen Niederschlagsfractionen, deren ich, in der für fractionirte Fällungen bekannten Weise vorgehend, acht erhielt, wurden nach möglichst gutem Aussüssen auf entsprechende Weise, im Allgemeinen durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas, einzeln zersetzt und die völlig bleifreien Filtrate, zuerst im Wasserbade und schliesslich im *Vacuum* concentrirt. Aus den so erhaltenen Flüssigkeiten wurden durch Anwendung weiterer, von Fall zu Fall anzugebender Methoden die einzelnen Stoffe abgeschieden und auf geeignete Weise gereinigt.

Digitized by Google

Ich erhielt so aus den ersten Antheilen des mit neutralem essigsauren Bleioxyd entstandenen braungefärbten Niederschlags, neben Fett, Pectin und einem harzartigen Körper, eine ansehnliche Menge einer krystallisirbaren Säure, bezüglich deren ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte. Aus den letzten Antheilen des mit neutralem essigsauren Bleioxyd, so wie aus den mit basisch essigsaurem Bleioxyd entstandenen Niederschlägen, welchen sämmtlich eine gesättigt gelbe Farbe zukommt, erhielt ich neben einer nicht unbedeutenden Quantität eines eigenthümlichen Gerbstoffs, über den ich desgleichen demnächst ausführlicher berichten werde, zwei Stoffe, deren Untersuchung ich bereits beendet habe und im Folgenden die Resultate derselben folgen lassen kann.

Zersetzt man die mit basisch essigsaurem Bleioxyd entstehenden Niederschläge unter Wasser mit Schwefelwasserstoff-Gas, so erhält man nach dem Abfiltriren von gebildetem Schwefelblei eine schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit, welche nach genügendem Einengen auf Zusatz von absolutem Alkohol einen anfänglich flockigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag in nicht unbeträchtlicher Menge absetzt. Dieser wurde gesammelt und durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle völlig gereinigt. Völlig rein, stellte die Substanz, von der ich aus 50 Pfund trockener Blätter etwas über 10 Grm. erhalten habe, eine vollkommen weisse, deutlich süss schmeckende Krystallmasse dar, die sowohl in kaltem wie in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol aber und in Aether völlig unlöslich war und sich auf Zusatz von selbst schwächerem Alkohol zu einer irgend concentrirteren wässerigen Lösung, aus dieser fast vollständig abscheiden liess. Durch langsames Abdunstenlassen einer kalt gesättigten Lösung in Wasser erhielt ich ziemlich grosse, völlig wasserklare Krystalle der Substanz, die beim Liegen an trockener Luft mit Leichtigkeit verwitterten. Herr Ober-Bergrath Prof. Dr. Ritter von Zepharovich hatte die dankenswerthe Freundlichkeit, einige der besser ausgebildeten Krystalle zur krystallographischen Bestimmung zu übernehmen und die nöthigen Messungen an denselben auszuführen. Die Resultate dieser Bestimmungen

Digitized by Google

mögen hier einen Platz finden. „Die dem monoklinen Systeme angehörigen Krystalle erscheinen als Nadeln oder tafelige Säulchen, welche seitlich durch das Prisma ∞P und das Klinopinakoid $\infty P\infty$, an den Enden durch das basische Pinakoid $0P$ und das Orthohemidoma $P\infty$ begrenzt werden. Untergeordnet treten zuweilen auf: die Hemipyramide $^1/_2P2$ an den Ecken zwischen den Endflächen und dem Klinopinakoide, dann das Orthoprisma $\infty P2$ als Zuschärfung der vorderen Kanten des nahezu rechtwinkligen Prisma ∞P und endlich als Abstumpfung dieser Kanten, das Orthopinakoid $\infty P\infty$.

Aus den gemessenen Winkeln:

$$0P : \infty P\infty = 111^0\ 39'$$
$$0P : P\infty = 109^0\ 26'$$
$$\infty P : \infty P\infty = 135^0\ 18'$$

folgt das Längenverhältniss von Klinodiagonale, Orthodiagonale und Hauptaxe

$$a : b : c = 1{,}0872 : 1 : 1{,}5602$$

und die Neigung von Hauptaxe und Klinodiagonale

$$ca = 68^0\ 21'.$$

Als Seltenheit zeigen sich Zwillinge mit $0P$ als Zwillingsebene, die Klinopinakoide der beiden Individuen fallen in eine Ebene, ihre Hauptaxen bilden einen Winkel von $136^0\ 42'$.

Die Krystalle sind nach $\infty P\infty$ vollkommen, weniger gut nach ∞P, spaltbar."

Die Analysen, zu denen die völlig reine Substanz bei 110^0 C. im Kohlensäurestrome getrocknet verwendet wurde, ergaben folgende Zahlen:

I. 0,19725 Grm. Substanz gaben 0,28925 Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

II. 0,25925 Grm. Substanz gaben 0,38125 Grm. Kohlensäure und 0,16125 Grm. Wasser.

III. 0,21645 Grm. Substanz gaben 0,31725 Grm. Kohlensäure und 0,1335 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Digitized by Google

		Ber.	Gef. I.	II.	III.
C_{12}	72	40,00	39,98	40,10	39,97
H_{12}	12	6,66	6,84	6,90	6,85
O_{12}	96	53,34	53,18	53,00	53,18
	180	100,00	100,00	100,00	100,00

Obwohl die Substanz, wie erwähnt, beim Liegen an trockener Luft verwittert, so verliert sie ihren Wassergehalt hierbei doch nur sehr langsam und endlich nicht vollständig, und es gelingt erst beim länger fortgesetzten Erhitzen auf 100° C. bis 110° C. sie vollkommen trocken zu erhalten. Zur Bestimmung des Wassergehalts wurde eine Partie völlig unverwitterter Krystalle zerrieben, das Pulver zwischen Fliesspapier abgepresst und endlich im Kohlensäurestrome bei 110° C. so lange getrocknet, bis kein weiterer Gewichtsverlust bemerkbar war. Es verloren

I. 0,3975 Grm. Substanz, 0,06575 Grm. Wasser.

II. 0,2765 Grm. Substanz, 0,0456 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für die wasserhaltige Substanz die Formel $C_{12}H_{12}O_{12} + 4aq.$ oder $C_{12}H_{16}O_{16}$.

		Ber.	Gef. I.	II.
$C_{12}H_{12}O_{12}$	180	83,34	—	—
4HO	36	16,66	16,54	16,59
	216	100,00		

Im Uebrigen zeigte die in Rede stehende Substanz folgendes Verhalten. Ihre Auflösung in Wasser, die völlig neutral reagirt, wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd nicht getrübt. Dagegen bringt basisch-essigsaures Bleioxyd einen gelatinösen weissen Niederschlag in derselben hervor. Mit alkalischer Kupferoxydlösung erwärmt, bewirkt sie keine Reductionserscheinung, ebensowenig als sie der Alkoholgährung fähig ist. Nach Beobachtungen die Herr A. Waszmuth, Assistent für Physik am hiesigen polytechnischen Institute, mit einer $3^1/_3$-procentigen Lösung anzustellen die Güte hatte, liess sich bei Anwendung einer 15 Cm. langen Röhre keine Drehung der Polarisationsebene bemerken. Sie widersteht hartnäckig der Einwirkung von Säuren und Alkalien und ich konnte selbst nach lange fortgesetztem Er-

Digitized by Google

hitzen der Substanz mit Chlorwasserstoffsäure sowohl, wie mit verdünnter Schwefelsäure, keine Veränderung derselben wahrnehmen. Aus der für diese Substanz gefundenen Zusammensetzung, im Vereine mit dem erwähnten übrigen Verhalten derselben, geht mit Bestimmtheit hervor, dass diese mit dem von Scherer in der Fleischflüssigkeit entdeckten Inosit identisch ist.

Es ist diess um so weniger fraglich, als derselben auch die von Scherer*) als für Inosit charakteristisch bezeichnete Reaction zukommt. Von weiteren Versuchen, die ich gelegentlich des Besitzes einer zureichenden Menge reinen Materials mit diesem anstellte und deren Resultate vielleicht als nicht ganz werthloser Beitrag zur Geschichte des Inosits erscheinen möchten, will ich noch folgende erwähnen. Es wurde eine Bestimmung des durch Liegen an trockener Luft bedingten Wasserverlusts vorgenommen. Es wurden zu diesem Ende 0,3975 Grm. der zerriebenen und zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepressten Krystalle, durch längere Zeit in einem lose bedeckten Schälchen, bei mittlerer Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Gewichtsverlust dieser betrug nach einem Zeitraume von drei Wochen 0,02275 Grm., nach fünf Wochen 0,0545 Grm., nach acht Wochen 0,06 Grm. Nach zwölf Wochen hatte die Substanz 0,0625 Grm. an Gewicht verloren, während von da ab, selbst nach Verlauf von weiteren vierzehn Tagen keinerlei Gewichtsverlust mehr bemerkbar war. Derselbe betrug also im Maximum 15,57 p.C., ein Wasserverlust, der so wenig von dem bei Erhitzen auf 110° C. auftretenden abweicht, dass wohl angenommen werden kann, es werde der auf 16,66 p.C. fehlende Antheil des Wassergehalts lediglich als hygroskopische Feuchtigkeit zurückgehalten. Es möchte diese Thatsache vielleicht dahin verwerthet werden können, dass man endgiltig annimmt, die vier Aequivalente des in den Isonitkrystallen enthaltenen Wassers spielen thatsächlich die Rolle von Krystallwasser, und dass demnach die Formel $C_{12}H_{12}O_{12} + 4aq.$ für den kry-

*) Verhandlng. d. physik.-medicin. Gesellsch. zu Würzburg 1851, 2, 212; dies. Journ. 50, 32 u. 54, 405.

Digitized by Google

stallisirten Inosit der mitunter noch gebrauchten $C_{12}H_{16}O_{16}$ vorzuziehen sein dürfte. Es wurde ferner der Gehalt einer bei 10,5° C. gesättigten wässerigen Lösung des Inosits, deren spec. Gew. ich = 1,028 (Wasser = 1 gesetzt) gefunden hatte, bestimmt und = 6,347 p.C. an wasserfreiem oder = 7,61 p.C. an krystallisirtem Inosit gefunden. Versuche, den Inosit durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff in eine wasserstoffreichere Verbindung überzuführen oder zu spalten, mislangen vollständig und ich konnte denselben, sowohl nach lange fortgesetzter Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung, als auch nach etwa 36stündiger Digestion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade, immer wieder unverändert aus den betreffenden Flüssigkeiten abscheiden. Es möchte mir noch erlaubt sein, bei dieser Gelegenheit darauf hinzuweisen, dass dieses Vorkommen des Inosits in den Eschenblättern einen Anhaltspunkt mehr zu Schlüssen über die Abstammung des im Thierorganismus vorkommenden Inosits zu bieten vermag. Wie bekannt, hat Vohl*) die Identität des von ihm in den unreifen Früchten von *Phaseolus vulgaris* aufgefundenen Phaseomannits mit dem Inosit**) nachgewiesen. Nach ihm hat W. Marmé***) nach Versuchen, die er mit verschiedenen Pflanzenauszügen angestellt hat, aus dem Auftreten der Scherer'schen Reaction sich zur Annahme veranlasst gefunden, dass der Inosit sich auch in anderen Pflanzen, so in den unreifen Schoten von *Pisum sativum* L., in den Früchten von *Lathyrus lens.* K., von *Robinia pseudoacacia* L., in den Köpfen von *Brassica oleracea capitata* L. u. a. m. finde, eine Annahme, die freilich nicht allzu berechtigt ist, da W. Marmé sie blos auf das Auftreten der genannten Scherer'schen Reaction, bei oft unreinen Materialien gestützt, und die Ausführung von Analysen unterlassen hat, die doch um so nöthiger wären, als es mindestens nicht bewiesen ist, ob die erwähnte Scherer'sche Reaction oder eine ihr ähnliche nicht etwa auch anderen, wenn auch nicht gerade der Kategorie der Zuckerarten angehörigen Körpern zukommt. Trotzdem dürfte es nicht un-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **101**, 50.

) Dies. Journ. **70, 489.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. **129**, 222.

Digitized by Google

wahrscheinlich sein, dass der Inosit in der That ein nicht ganz seltener Pflanzenbestandtheil ist, und somit verliert die Ansicht mancher Physiologen, als würde der in den verschiedenen Organen des Thierorganismus nachweisbare Inosit lediglich in diesem selbst gebildet, wesentlich an Boden und das um so mehr, als es bei der kräftigen Widerstandsfähigkeit, die dem Inosit gegenüber dem Einflusse selbst energisch wirkender Agentien zukommt, gewiss nicht unwahrscheinlich ist, dass der mit den Nahrungsmitteln dem Organismus zugeführte Inosit grösstentheils unverändert in diesen übergeht und erst allmählich weitere Veränderungen erleidet.

Durch Behandlung des beim Zersetzen der mit basisch essigsaurem Bleioxyd entstandenen Niederschläge, so wie der letzten Antheile des mit neutralem essigsauren Bleioxyd erhaltenen Niederschlags, resultirten Schwefelbleies mit kochendem Alkohol, erhielt ich nach dem Abdestilliren des Alkohols eine blassgelb gefärbte syrupdicke Masse, aus der sich nach längerem Stehen kleine krümliche Kryställchen absetzten. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren erhielt ich dieselben rein. Die so dargestellte Substanz, deren ich aus 50 Pfd. Blättern 0,5 Grm. erhalten hatte, bildete ein schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver, das schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und vollständig in kochendem Alkohol löslich war. Auf Zusatz von Alkalien löste es sich in Wasser ziemlich leicht zu einer gesättigt gelb gefärbten Flüssigkeit und zeigte überhaupt die Reactionen des Quercitrins, mit dem es auch darin übereinstimmte, dass es beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Salzsäure ein in den Reactionen sowohl wie im Aussehen dem Quercetin völlig gleichkommendes Spaltungsproduct lieferte. Die mit der in Rede stehenden Substanz ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,215 Grm. Substanz, bei 110° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, lieferten 0,42275 Grm. Kohlensäure und 0,1 Grm. Wasser.

II. 0,208 Grm. Substanz, wie oben getrocknet, lieferten 0,40875 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser.

Digitized by Google

Diese Zahlen passen ziemlich gut auf die Formel $C_{66}H_{34}O_{38}$, wie sie Herr Prof. Hlasiwetz für das Quercitrin mit 4HO aufgestellt hat.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C_{66}	396	53,95	53,62	53,59
H_{34}	34	4,63	5,17	5,09
O_{38}	304	41,42	41,21	41,32
	734	100,00	100,00	100,00

Es dürfte sonach kaum einem Zweifel unterliegen, dass die von mir in der angegebenen Weise aus den *Fraxinus*-Blättern dargestellte Substanz Quercitrin sei. Leider war es mir bei der geringen Quantität des mir zu Gebote stehenden Materials nicht möglich, eine Analyse des durch Behandlung mit Salzsäure auftretenden, wie erwähnt dem Quercetin völlig ähnlichen Spaltungsproducts auszuführen, ebensowenig als ich in der Lage war, die Bestimmung der Qualität des bei der Spaltung gleichzeitig entstehenden Zuckers zu ermitteln und so eine weitere Bestätigung für die Identität des in Rede stehenden Körpers mit dem Quercitrin zu erhalten.

Nach dem vollständigen Ausfällen des Blätter-Infusums mit neutralem und weiter mit basisch-essigsaurem Bleioxyd resultirte eine fast wasserklare Flüssigkeit, in der durch Ammon ein ziemlich massenhafter weisser Niederschlag hervorgebracht wurde. Dieser wurde gesammelt und nach möglichst vollständigem Auswaschen mit Kohlensäuregas unter Wasser zersetzt. Das von dem gebildeten kohlensauren Bleioxyd und den noch unzersetzten Antheilen des Niederschlags abfiltrirte Fluidum wurde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas vollständig vom Blei befreit und dann zuerst im Wasserbade, endlich im Vacuum eingeengt. Es resultirte eine syrupdicke, schwach braun gefärbte Masse, aus der sich nach längerem Stehen eine erhebliche Menge kleiner, nadeliger Krystalle abschied. Diese wurden durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Ich erhielt so aus den verwendeten 50 Pfd. Blättern nahezu 60 Grm. völlig reiner Substanz. Nach den derselben

Digitized by Google

zukommenden Reactionen blieb kein Zweifel, dass dieselbe Mannit sei, eine Annahme, die auch durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt wurde.

0,269 Grm. Substanz, bei 100° C. im Kohlensäurestrome getrocknet, lieferten 0,38825 Grm. Kohlensäure und 0,1877 Grm. Wasser.

		Ber.	Gef.
C_{12}	72	39,56	39,36
H_{14}	14	7,69	7,75
O_{12}	96	52,75	52,89
	182	100,00	100,00

Dieses Vorkommen des Mannits in den Blättern hat nichts bemerkenswerthes an sich, da ja dieser Körper, der ohnehin ein gemeinsamer Bestandtheil der Oleaceen Lindl. ist, speciell in der Rinde von *Fraxinus excelsior* L. durch Prof. Dr. Rochleder im Vereine mit Dr. R. Schwarz*) nachgewiesen wurde und es dürfte nur die verhältnissmässig grosse Quantität beachtenswerth sein, in der er sich eben in den Blättern findet. In der von den Mannitkrystallen getrennten Mutterlauge fand ich ferner eine gummiähnliche, bisher nicht weiter untersuchte Substanz, sowie eine nicht unerhebliche Quantität von Krümelzucker. Inosit vermochte ich in derselben nicht nachzuweisen. Was die weiteren Ergebnisse meiner bisherigen Untersuchungen anbelangt, so sei noch erwähnt, dass ich weder *Fraxin* noch *Fraxetin*, selbst nicht in Spuren, in den Blättern aufzufinden vermochte. Ebenso gelang es mir nicht, Chinasäure in denselben nachzuweisen. Bekanntlich hat Stenhouse**) nach der von ihm angegebenen Methode aus *Fraxinus excelsior*-Blättern eine geringe Menge von Chinon erhalten. Es lag daher nahe, die Gegenwart von Chinasäure in den Blättern zu vermuthen. Da ich nun trotz des besonderen Augenmerks, das ich auf das Vorkommen der Chinasäure in den Blättern hatte, bisher auch nicht eine Spur dieser Säure aufzufinden vermochte, so dürfte, soferne das Vorkommen derselben in den Blättern nicht etwa an eine bestimmte Vegetationsperiode gebunden ist, das von Stenhouse

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 87, 186; dies. Journ. 59, 206.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 89, 248.

Digitized by Google

erhaltene Chinon seinen Ursprung möglicherweise einem anderen in den Blättern enthaltenen Stoffe verdanken. Ich hoffe durch weiter anzustellende Versuche hierüber völlig ins Klare zu kommen, und werde sowohl diessfalls, als auch bezüglich der übrigen in den Blättern enthaltenen Stoffe, einer hohen kais. Akademie weitere Berichte, nach Thunlichkeit bald, vorzulegen die Ehre haben.

Im Anhange an obige Mittheilungen erlaube ich mir noch zu bemerken, dass nach den Versuchen, die ich bisher mit gleichfalls im Frühjahre gesammelter Rinde von *Fraxinus excelsior* angestellt habe, sich in dieser neben einer sehr bedeutenden Menge eines harzartigen Körpers, der ein Umwandlungsproduct des Gerbstoffs zu sein scheint, eine verhältnissmässig sehr geringe Quantität eines mit dem in den Blättern enthaltenen wahrscheinlich identischen Gerbstoffs findet. Quercitrin konnte in der Rinde nicht nachgewiesen werden. Dagegen fand ich, neben dem als Rindenbestandtheil bereits sattsam bekannten Fraxin, eine deutlich nachweisbare Menge von Fraxetin, das bei der mit Ausschluss energisch wirkender Agentien durchgeführten Darstellung, als in der Rinde fertig gebildet vorhanden angesehen werden muss. Herr Prof. Dr. Rochleder hat bereits dieses von mir nachgewiesenen Vorkommens von Fraxetin in seiner Abhandlung „über Quercitrin“ *) Erwähnung gethan.

LXXVIII.

Notizen.

1) Reduction der Oxalsäure.

Während es schon durch Schulze fest gestellt war, dass bei der Behandlung der Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure Glykolsäure sich bildet, behauptete Church, dass dabei sich auch noch eine andere der Essigsäure isomere Säure bilde. Diess bezweifelte A. Claus und trotz der nachherigen Einsprüche Church's bleibt er bei seinem Widerspruch,

*) Dies. Journ. **100**, 53.

Digitized by Google

indem er durch neue Versuche sich von der Unrichtigkeit der Annahme Church's überzeugt hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 253).

Die Einwirkung des Wasserstoffs geht ungemein langsam von Statten wegen der Unlöslichkeit des oxalsauren Zinks. Der Vf. zersetzte die erhaltene Lösung mit Kalkmilch und verdampfte das Filtrat. Zuerst schoss Gyps an, dann glykolsaurer Kalk und zuletzt ein in kleinen Nadeln krystallisirendes Kalksalz, welches nach der vielseitigsten Untersuchung reiner essigsaurer Kalk war.

Dass Church bei seinem Verfahren keine Essigsäure finden konnte, ist erklärlich, da er die schwefelsaure Lösung Stunden lang kochte. Wie er aber überhaupt zu der von ihm beschriebenen Säure gelangen konnte, ist ganz unverständlich.

Die Bildung der Essigsäure als letztes Reductionsproduct der Oxalsäure würde sich schematisch so erklären, dass zuerst durch Einwirkung von 4H an die Stelle eines Sauerstoffatoms der Oxalsäure $\begin{array}{l} \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right. \\ | \\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right. \end{array}$ 2 Wasserstoffatome eintreten, wodurch Glykolsäure $\begin{array}{l} \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right. \\ | \\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right. \end{array}$ entsteht und H_2O ausscheiden.

Weiterhin wird durch die Einwirkung von 2H auf die Glykolsäure noch 1O eliminirt und es entsteht unter Ausscheidung von H_2O Essigsäure $\begin{array}{l} \mathrm{CH_3} \\ | \\ \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{OH}\end{array}\right. \end{array}$. Dass die Existenz eines mit der Essigsäure isomeren Körpers nicht unmöglich und besonders leicht aus der Glykolsäure entstehend denkbar sei, versteht sich von selbst, aber nach den geläufigen neueren Ansichten würde er wahrscheinlich nicht die Eigenschaften einer Säure besitzen.

Der Vf. sieht in dem Ergebniss seines Versuchs eine Bestätigung für gesetzmässigen Verlauf der Reductionsprocesse

Digitized by Google

organischer Körper, wonach die Einwirkung sich immer auf die Bindung desjenigen Kohlenstoffsatoms erstreckt, welches zuerst angegriffen wurde — so lange dasselbe überhaupt einer derartigen Reaction fähig ist.

2) Kalium-Kadmium-Eisencyanür.

Der gelblichweisse Niederschlag, den Kadmiumsalze in gelbem Blutlaugensalz hervorrufen, ist nach C. Herrmann nicht, wie man gewöhnlich annimmt, Kadmiumeisencyanür, sondern enthält auch noch Kalium (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 235).

Der Vf. hat den Niederschlag so lange gewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf Schwefelsäure reagirte, dann mittelst concentrirter Schwefelsäure zerlegt und in gewöhnlicher Weise Kadmium als Sulfuret, Eisen als Oxyd und Kalium als Sulfat bestimmt. Aus den Resultaten der Analyse ergab sich die Zusammensetzung

$$(2KCy + FeCy) + (2CdCy + FeCy).$$

3) Einwirkung von Wasserstoff auf Benzoglykolsäure.

Wenn Benzoglykolsäure in alkalischer Lösung mit viel Natriumamalgam digerirt wird, so wird sie nach R. Otto in eine andere Säure verwandelt, die man durch Salzsäure als ölige Masse abscheiden kann. Nebenbei bildet sich aber ein wenig von anscheinend Hydrobenzoësäure, die man durch Aether der öligen Masse entzieht.

Die neue Säure ist in Alkohol löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten als dickflüssige gelbliche Masse ab, die in Aether nicht, in Alkalien und Benzol leicht sich löst und einen widrigen fäcesähnlichen Geruch besitzt. Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_{24}O_7$ und die ihres Barytsalzes $C_{18}H_{22}BaO_7$. Die Lösung des letzteren giebt mit Bleizucker, Zinkacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge, mit Eisenchlorid einen braunen; das Silbersalz scheidet beim Kochen Silberoxyd ab.

Die Entstehung dieser Säure veranschaulicht sich nach der Gleichung

$$2C_9H_8O_4 + 10H - H_2O = C_{18}H_{24}O_7.$$

Digitized by Google

Die Bildung der Hydrobenzoësäure wird erklärlich, wenn man annimmt, dass ein Theil der Benzoglykolsäure in Glykolsäure und Benzoësäure zerfällt und auf letztere das Natriumamalgam einwirkt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 350).

4) Zur Kenntniss der Fischgalle.

Die bisher untersuchten Fischgallen von Steinbutte, Kabeljau, Hecht, Barsch, Wels und Stör enthalten vornehmlich taurocholsaure, nur untergeordnet glykocholsaure Salze, und zwar ist die Base in den Seefischen vorzüglich Kali, in den Süsswasserfischen Kali und überwiegend Natron.

R. Otto hat zu den obigen die Untersuchung der Galle des Hornfisches (*Bellone vulgar.*) gefügt, welcher Fisch im Greifswalder Loodden gefangen worden (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 352).

Die frische Galle ist eine dicke, nicht fadenziehende, schwach alkalische, gelbbraune Flüssigkeit von fischigem Geruch, die mit salpetriger Säure die bekannte Reaction giebt. Durch Alkohol von Schleim befreit und durch Thierkohle entfärbt, lassen sich durch Aether die gallensauren Salze als pflasterartiger Niederschlag fällen, der bald zu einem Haufwerk glänzender Krystalle wird. Diese enthalten 3,3 p.C. Stickstoff, 6,2 p.C. Schwefel, 3,8 p.C. Natrium und nahezu 2 p.C. Kalium.

Daraus ergiebt sich, dass die Säuren vorzugsweise Taurocholsäure und nur wenig Glykocholsäure enthielten und die Basen Kali und Natron, letzteres vorwiegend, was nach den bisherigen Erfahrungen bei Seefischen nicht der Fall zu sein pflegt.

Damit stimmte auch die weitere Untersuchung überein. Es wurden nämlich die Gallensäuren an Blei gebunden, mit überschüssigem Barythydrat lange Zeit gekocht und aus der Lösung durch Salzsäure die Cholsäure abgeschieden, das Filtrat aber zur Trockne gedampft, mit Alkohol extrahirt und der Rückstand nach Entfernung des Baryts mittelst Schwefelsäure eingedampft, wobei Taurin krystallisirte. Der Alkoholextract enthielt eine krystallisirbare Substanz in geringer Menge, wahrscheinlich salzsaures Glykokoll.

Digitized by Google

Die Cholsäure wurde aus Wasser krystallisirt und analysirt, sie entsprach der theoretischen Formel mit 1 Mol. Wassergehalt.

Der Aether, mittelst dessen die gallensauren Salze ausgefällt waren, gab beim Verdunsten ein wenig flüssiges Fett und ein wenig blättrige Krystalle, wahrscheinlich von Cholesterin.

---

5) Ueber die Bernsteinsäure aus dem Aethylidenchlorür.

Seitdem durch Wichelhaus' Versuche feststeht, dass H. Müller's vermeintliche Bernsteinsäure, die er aus cyanpropionsaurem Aether mittelst Kalihydrat gewann, nur eine damit isomere Säure ist, die sich augenfällig von dem in der Gährungsmilchsäure (woraus das cyanpropionsaure Aethyl bereitet wurde) steckenden Aethyliden $\begin{matrix}\text{C}\text{H}_3\\|\\\text{C}\text{H}\end{matrix}$ ableitet, muss in der Bernsteinsäure das Radical Aethylen $\begin{matrix}\text{C}\text{H}_2\\\|\\\text{C}\text{H}_2\end{matrix}$ oder wie andere annehmen, Aethen $\begin{matrix}\text{C}\text{H}_2\\|\\\text{C}\text{H}_2\end{matrix}$ gesucht werden, mit anderen Worten: die Bernsteinsäure ist Aethendicarbonsäure $\begin{matrix}\text{C}\text{O}\text{O}\text{H}\\|\\\text{C}\text{H}_2\\|\\\text{C}\text{H}_2\\|\\\text{C}\text{O}\text{O}\text{H}\end{matrix}$.

Nun hat aber Simpson (dies. Journ. **103**, 59) experimentell bewiesen, dass dennoch aus Aethylidenchlorür (Chloräthylchlorür) wirkliche Bernsteinsäure, auf analoge Art wie Müller sein Lactylchlorür behandelte, gewonnen werde und Erlenmeyer, der zu demselben Resultat wie Simpson gelangt war, machte nun Versuche, um dem Bildungsprocess der Bernsteinsäure aus Aethylidenchlorür auf die Spur zu kommen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 365).

Die Vermuthung, dass durch die hohe Temperatur, bei welcher die Einwirkung des Cyankaliums auf Aethylidenchlorür erst stattfindet, eine Umwandlung des letzteren in Aethenchlorür herbeigeführt werde, bestätigte der Versuch

Digitized by Google

nicht, es zerfällt vielmehr nach Tollens bei 180° in Chlorwasserstoff und Vinylchlorür. Desshalb bot sich nur die Alternative dar: entweder erfährt das entstandene Aethylidencyanür eine Umwandlung in Aethencyanür oder das Vinylchlorür nimmt die aus KCN und HCl freiwerdende Blausäure in sich auf nach dem Schema

$$\underset{\text{Vinylchlorür}}{\underbrace{\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CHCl\end{matrix}}} + \begin{matrix}CN\\ |\\ H\end{matrix} = \underset{\text{Chlorcyanäthen}}{\underbrace{\begin{matrix}CH_2CN\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix}}}$$

und die letztere Verbindung zersetzt sich mit dem Cyankalium so:

$$\begin{matrix}CH_2CH\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix} + KCN = \underset{\text{Aethencyanid}}{\underbrace{\begin{matrix}CH_2CN\\ |\\ CH_2CN\end{matrix}}} + KCl.$$

Schliesslich zerfällt das Aethencyanid mit Kalihydrat in Bernsteinsäure. Möglicher Weise könnte aber auch umgekehrt das Vinylchlorür zuerst mit KCy in Vinylcyanür sich umsetzen und letzteres sich mit HCy verbinden, was schliesslich auf dasselbe hinauslief.

Wenn der Moment festzuhalten war, wo das entstandene Chlorcyanäthen noch unzersetzt war oder wo Vinylcyanür sich gebildet hatte, so musste man beim Kochen mit Kalilauge aus ersterem Fleischmilchsäure, aus letzterem Acrylsäure oder deren Zersetzungsproducte Essig- und Ameisensäure erhalten. Um diess zu ermitteln, erhitzte der Vf. ein Rohr mit Aethylidenchlorür, Weingeist und Cyankalium nur kurze Zeit bis 210° und kochte nachher mit Kali. Es enthielt das hierauf mit Salzsäure Abdestillirte neben viel Bernsteinsäure Essigsäure und Ameisensäure.

Trotzdem wagt der Vf. nicht die beiden letzteren für Zeichen der vorhanden gewesenen Acrylsäure auszugeben, weil das angewandte Aethylidenchlorür möglicherweise mit Dichloräthylchlorür verunreinigt gewesen sein kann, welches mit Kalihydrat Essigsäure liefert und weil die Ameisensäure von zersetzter Blausäure herrühren kann. Erst wenn man aus Vinylbromür und Cyankalium Vinylcyanür dargestellt und dieses mit Blausäure vereinigt hat oder wenn Vinyl-

Digitized by Google

bromür mit Cyanwasserstoff verbunden und das so gewonnene Aethenbromürcyanür mit Cyankalium in Aethencyanür zersetzt ist, erst dann ist der Beweis für die Reaction bei Entstehung der Bernsteinsäure geliefert. Eine von diesen beiden Reactionen hält der Vf. für viel wahrscheinlicher als die Umsetzung des Aethyliden- in Aethen-Cyanür.

6) Darstellung der Cellulose.

Die Angabe von Fehling's (Kolbe's organ. Chem. **3**, 3), dass die nach Schulze's Methode mittelst chlorsauren Kalis und Salpetersäure dargestellte Cellulose chlorhaltig sei, eine Angabe, die von Ritter (Gmelin, organ. Chem. **4**, 577) herzurühren scheint, ist nach W. Henneberg ungegründet. Es resultirt vielmehr stets eine chlorfreie Cellulose, wenn man das vorher mit Wasser, Weingeist und Aether erschöpfte cellulosehaltige Material 12—14 Tage lang mit einem Gemisch von $^4/_5$ Th. chlorsauren Kalis und 12 Th. Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. bei höchstens 15° C. stehen lässt. Man wäscht nach Verdünnung mit Wasser und Filtration den Rückstand mit kaltem, dann heissem Wasser und digerirt ihn mit schwachem Ammoniak ($^1/_{50}$ in Wasser) bei 60° C., schliesslich mit Wasser, Alkohol und Aether.

So gereinigte Cellulose ist völlig chlorfrei, enthält aber ein wenig Stickstoff (Reste von Albuminstoffen).

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 130.)

7) Glykokoll aus Harnsäure.

Wenn man nach Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 142) Harnsäure mit kalt gesättigter Jod- oder Chlorwasserstoffsäure bis 160—170° erhitzt, so löst sie sich völlig und aus dem stark abgekühlten Rohr entweicht beim vorsichtigen Oeffnen ein Strom Kohlensäure, aus der Lösung aber scheiden sich zuerst Krystalle von Jodammonium ab und in dem Filtrat davon kann man durch Kochen mit Bleioxydhydrat, Entbleien des Filtrats durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen schöne Krystalle von Glykokoll gewinnen.

Die Zersetzung der Harnsäure erklärt sich so:

$$\mathrm{C_5H_4N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 3CO_2 + 3NH_3}.$$

Digitized by Google

Da Kohlensäure und Ammoniak in demselben Verhältniss wie bei der Zersetzung der Cyansäure oder Cyanursäure auftreten, so kann man die Harnsäure als zusammengefügt aus Glykokoll und Cyansäure oder Cyanursäure ansehen, ebenso wie man die Hippursäure als Verbindung von Benzoësäure mit Glykokoll zu betrachten pflegt. Dadurch stellt sich auch eine innigere Beziehung zwischen Harn- und Hippursäure — den beiden charakteristischen Auswurfsstoffen der Fleisch- und Pflanzenfresser — heraus.

Nach neuerer Formulirungsmode kann man der Harnsäure diese Gestalt geben

$$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}\left\langle\begin{matrix}\text{NH}-\text{CO}\\ \text{NH}-\text{CO}\end{matrix}\right\rangle\text{NCy} \quad \text{oder}$$

$$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}\left\langle\begin{matrix}\text{CO} \quad \text{NH}\\ \text{NH}-\text{CO}\end{matrix}\right\rangle\text{NCy}.$$

---

8) Ein dem Aethylen entsprechender Kohlenwasserstoff.

Wenn nach Geibel und Ruff (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 110) Hexylidenchlorür mit Natrium nach und nach versetzt und gelinde erwärmt wird, so bildet sich neben Chlornatrium eine gallertartige Masse, aus der durch Destillation Hexylen, unzersetzter Aether und ein neuer Kohlenwasserstoff fortgeschafft werden. Wenn letztere drei wieder vorsichtig destillirt werden, so geht zuerst der neue Kohlenwasserstoff, dann Hexylen weg und der Aether hinterbleibt, um von neuem mit Natrium behandelt zu werden. Nebenbei entstehen brennbare Gase und Chlorwasserstoff und das Chlornatrium ist schwarz gefärbt.

Der neue Kohlenwasserstoff siedet zwischen 68 und 71° und hat bei 0° ein spec. Gew. = 0,702. Er besteht aus C_6H_{12}. Er verbindet sich mit Brom zu einer wasserhellen Flüssigkeit, mit rauchender Salzsäure bei 160° zu einem Chlorür $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{HCl}$ von 125—130° Siedepunkt und 0,892 spec. Gew., welches mit dem Chlorhexyl von Pelouze und Cahours identisch zu sein scheint. Ob diess der Fall sei und ob Pelouze-Cahours' aus Chlorhexyl erhaltenes Hexylen ebenfalls homolog (normal) mit Aethylen sei, ob das obige Chlorwasserstoff-

Digitized by Google

hexylen identisch mit Chlorhexyl sei und ob Hexylen aus Hexylidenchlorür und Chlorhexyl einerlei ist, müssen weitere Versuche lehren.

---

9) Kohlensäuerling zu Biloves bei Nachod in Böhmen.

Herr Prof. Redtenbacher hat der Wiener Akademie der Wissenschaften die in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Gust. Müller ausgeführte Analyse des Kohlensäuerlings zu Biloves bei Nachod in Böhmen vorgelegt.

In 10000 Theilen des Wassers sind gelöst:

Schwefelsaures Kali	0,210
Schwefelsaures Natron	0,005
Schwefelsaures Lithion	Spuren
Chlornatrium	0,252
Chlorcalcium	0,014
Kohlensaurer Kalk	0,607
Kohlensaure Magnesia	0,042
Kohlensaurer Strontian	Spuren
Kohlensaures Eisenoxydul	0,077
Kohlensaures Manganoxydul	0,012
Thonerde	Spuren
Kieselerde	0,275
Organische Substanz	0,009
Summe der fixen Bestandtheile	1,459
Gesammtkohlensäure	20,865
Freie Kohlensäure	20,182
Halbgebundene Kohlensäure	0,322
Gebundene Kohlensäure	0,322
Stickstoff	4,116

Die ausströmenden Gase enthalten in 100 Theilen bei 0° T. und 760 Mm. dem Volum nach

Kohlensäure	78,31
Stickstoff	21,69

Berichtigungen.

Bd. **104** S. 18 Z. 10 v. o. **genug** statt **ganz.**
„ 18 „ 10 v. u. **schöne grüne Fluorescenz.**
„ 27 „ 22 v. o. **der bisherigen Resultate anreihend.**

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

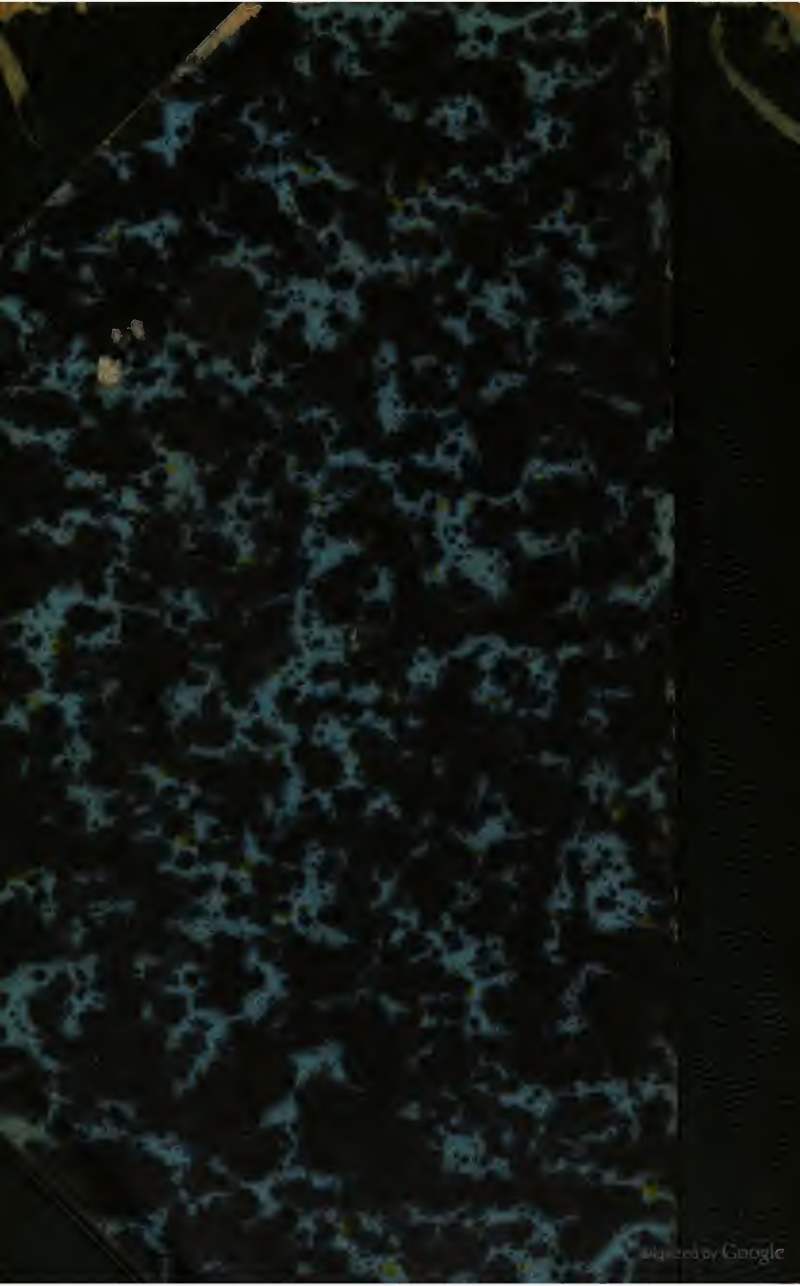
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google


Digitized by Google